ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE



175. BAND HEFT 6 MÄRZ 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (A)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

S. Karpatschoff und *A. Stromberg*, Kapillarelektrische Erscheinungen in geschmolzenen Salzen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 1. 36.)

A. Klit und *A. Langseth*, Über die Darstellung von Deuteriobenzol. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 2. 36.)

Y. Kauko und *V. Mantere*, Beiträge zur Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 12. 2. 36.)

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10 % der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 8, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Kiel, Institut für physik. Chemie, Gutenbergstr. 76.

Über die Lichtabsorption der Porphyrine. IV[1]).

Von

A. Stern und **Hans Wenderlein.**

(Mit 16 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 12. 35.)

Die Lichtabsorption von Porphin, tetra- und hexasubstituierten Porphyrinen, ferner von Porphyrinen, welche mit höhermolekularen Alkoholen verestert sind, wurde gemessen. Ebenso die einer grösseren Anzahl von Porphyrinen, welche eine und zwei carbonylenthaltende Gruppen besitzen. Auf Grund der Regelmässigkeiten, die die Absorptionskurven derartiger Porphyrine hinsichtlich ihrer Bandenanordnung (Rhodotyp bzw. Ätiotyp) zeigen, konnten Aussagen über die Feinstruktur der normalen Porphyrine gemacht werden. Ebenso über die solcher Porphyrine, welche γ-substituiert sind oder zwischen γ-Methinbrücke und 6-Stellung einen isocyclischen Ring tragen. Im gleichen Zusammenhang wurde der β,δ-Diimino-koproporphyrin-II-tetramethylester hinsichtlich seiner Absorption untersucht.

Für die Konstitutionsermittlung ergaben sich bemerkenswerte Befunde. „Rhodotyp" zeigt an, dass eine Carbonylgruppe an irgendeinem Kern des Porphinsystems haftet. Auf Grund der Typzuordnung kann bei Porphyrinen mit zwei Carbonylgruppen die Stellung derselben hinsichtlich der Kerne festgestellt werden. Desgleichen ist bei derartigen Porphyrinen auch auf Grund der Spektren die Feststellung möglich, welche der beiden Carbonylgruppen bei Monoximbildung reagierte. Ausserdem wurde die Absorption des Rhodin g_3 und des [2-Desäthyl]-desoxyphylloerythrins bestimmt.

Von H. Fischer und W. Gleim[2]) wurde das sämtlichen normalen Porphyrinen zugrunde liegende Porphin synthetisiert. Sein Absorptionsspektrum in Dioxan[3]) besitzt, genau wie die oktasubstituierten Porphyrine, im Sichtbaren vier Banden und eine kleine Bande, welche wir als Bande Ia bezeichnen. Die Bandenmaxima sind jedoch gegenüber diesen sehr stark nach Blau verschoben (verglichen z. B. mit Ätioporphyrin). Ebenso sehr verändert ist der ganze Typ der Absorptionskurve (Fig. 1). Bande I ist extrem nieder, Bande II höher als Bande III und Bande IV verhältnismässig hoch. Der Typ der Absorptionskurve weicht also von dem des Ätioporphyrins, den wir als „Ätiotyp" bezeichnen, überraschenderweise ab.

---

[1]) III. Mitteilung, Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 321. [2]) Fischer, H. und Gleim, W., Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 157. [3]) Die in dieser Arbeit gemessenen Porphyrine sind in Tabelle 1 (Maxima) und Tabelle 2 (Minima) zusammengefasst.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und L

Nr.[1]	Substanz	I Maximum		Ia Maximum		
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in m
43	Porphin	613	0'091 · 10⁴	602	0'051 · 10	560'
44	1, 5-Dimethyl-2, 6-diäthylporphin	619	0'099 · 10⁴	—	—	560'
45	1, 5-Dimethylporphin-2, 6-dipropionsäure-methylester	618	0'153 · 10⁴	—	—	562
46	Deuteroporphyrin-IX-dimethylester	618	0'433 · 10⁴	593	0'129 · 10	565
47	Deuteroätioporphyrin II	617	0'343 · 10⁴	—	—	564
48	α, γ-Dimethyl-deuteroätioporphyrin II	633	0'064 · 10⁴	—	—	579
49	Dibenzoyl-deuteroporphyrin-XIII-dimethylester	630	0'333 · 10⁴	—	—	578
50	[4-Desäthyl]-4-benzoyl-mesoporphyrin-XIII-dimethylester	627	0'120 · 10⁴	—	—	571
51	Pseudoverdoporphyrin (D. E. E.)-dimethylester	633	0'149 · 10⁴	—	—	574
52	Oxo-phylloerythrin-monomethylester	645	0'387 · 10⁴	—	—	593
53	Rhodin-g_3-monomethylester	647'5	2'194 · 10⁴	—	—	593
54	Phäophytin *a* (nativ)	667'5	4'303 · 10⁴	—	—	609
55	Mesoporphyrin-IX-di-(*l*)-menthylester	620	0'562 · 10⁴	594'5	0'136 · 1	567
56	Mesoporphyrin-IX-dicetylester	620	0'563 · 10⁴	594'5	0'135 · 1	567
57	β, δ-Diimino-koproporphyrin-II-tetramethylester	619	5'153 · 10⁴	595	0'485 · 1	568
58	[2-Desäthyl]-2, 6-bisacetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester	637	0'142 · 10⁴	—	—	583
59	6-Acetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester	632	0'162 · 10⁴	—	—	575
60	6-Vinyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester	624	0'386 · 10⁴	—	—	570'
61	6-Acrylsäure-pyrroporphyrin-XV-dimethylester	634'5	0'301 · 10⁴	—	—	573'
62	Oxo-chloroporphyrin-e_4-dimethylester	644	0'205 · 10⁴	—	—	589
63	Rhodinporphyrin-g_8-tetramethylester	639	0'344 · 10⁴	—	—	587
64	Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester	626	0'341 · 10⁴	—	—	574
65	Phäoporphyrin-b_7-trimethylester	641	0'098 · 10⁴	—	—	588
66	[2-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylester	614'5	0'578 · 10⁴	588	0'132 · 10	562'

[1]) Wir setzen hier die Numerierung der von uns gemessenen Substanzen fort.

Lage der **Maxima einiger Porphyrine in Dioxan.**

II Maximum		III Maximum		IV Maximum		V Maximum	
λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
560·5	0·508 · 10^4	517·5	0·290 · 10^4	487	1·527 · 10^4		
560·5	0·702 · 10^4	530	0·872 · 10^4	496	1·313 · 10^4		
562	0·598 · 10^4	530·5	0·682 · 10^4	496	1·248 · 10^4		
565	0·680 · 10^4	525	0·859 · 10^4	495	1·595 · 10^4		
564	0·657 · 10^4	528	0·822 · 10^4	495	1·427 · 10^4		
579	0·535 · 10^4	539	0·300 · 10^4	507	1·448 · 10^4		
578	0·690 · 10^4	542	0·782 · 10^4	509	1·578 · 10^4		
571	0·820 · 10^4	543	1·434 · 10^4	505	1·115 · 10^4		
574	0·900 · 10^4	546	1·705 · 10^4	508	1·101 · 10^4		
593	1·095 · 10^4	568	1·622 · 10^4	524	0·758 · 10^4		
593	0·662 · 10^4	560	0·873 · 10^4	525	1·080 · 10^4		
609	0·698 · 10^4	559	0·320 · 10^4	535	0·865 · 10^4	506	1·010 · 10^4
567	0·670 · 10^4	528	0·990 · 10^4	496·5	1·447 · 10^4		
567	0·668 · 10^4	528	1·000 · 10^4	496·5	1·463 · 10^4		
568	0·833 · 10^4	543	3·023 · 10^4				
583	0·781 · 10^4	558	1·362 · 10^4	515	0·578 · 10^4		
575	0·679 · 10^4	545	1·127 · 10^4	507	0·948 · 10^4		
570·5	0·666 · 10^4	534·5	1·041 · 10^4	500·5	1·247 · 10^4		
573·5	0·902 · 10^4	547	1·613 · 10^4	507	1·104 · 10^4		
589	0·725 · 10^4	558	1·232 · 10^4	517	1·026 · 10^4		
587	0·565 · 10^4	547	0·627 · 10^4	513	1·395 · 10^4		
574	0·653 · 10^4	540	1·009 · 10^4	505	1·216 · 10^4		
588	0·839 · 10^4	561	0·659 · 10^4	523	1·494 · 10^4		
562·5	0·648 · 10^4	531·5	0·362 · 10^4	499	1·582 · 10^4		

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Porphyrine in Dioxan.

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
43	Porphin	626	0·017 · 10^4	596	0·040 · 10^4	537	0·078 · 10^4	510	0·182 · 10^4
44	1, 5-Dimethyl-2, 6-diäthylporphin	600	0·037 · 10^4	545	0·148 · 10^4	515	0·281 · 10^4		
45	1, 5-Dimethylporphin-2, 6-dipropionsäuremethylester	601	0·059 · 10^4	547	0·202 · 10^4	517	0·343 · 10^4		
46	Deuteroporphyrin-IX-dimethylester	601	0·068 · 10^4	590	0·121 · 10^4	548	0·119 · 10^4	514	0·308 · 10^4
47	Deuteroätioporphyrin II	600	0·064 · 10^4	547	0·112 · 10^4	514	0·300 · 10^4		
48	α, γ-Dimethyl-deuteroätioporphyrin II	618	0·039 · 10^4	557	0·117 · 10^4	531	0·271 · 10^4		
49	Dibenzoyl-deuteroporphyrin-XIII-dimethylester	612	0·095 · 10^4	561	0·220 · 10^4	529	0·512 · 10^4		
50	[4-Desäthyl]-4-benzoyl-mesoporphyrin-XIII-dimethylester	609	0·046 · 10^4	559	0·418 · 10^4	523	0·420 · 10^4		
51	Pseudoverdoporphyrin-(D.E.E.)-dimethylester	613	0·061 · 10^4	562	0·469 · 10^4	525	0·422 · 10^4		
52	Oxo-phylloerythrin-monomethylester	625	0·126 · 10^4	581	0·874 · 10^4	542	0·353 · 10^4		
53	Rhodin-g_3-monomethylester	617	0·163 · 10^4	579	0·379 · 10^4	545	0·778 · 10^4		
54	Phäophytin *a* (nativ)	629	0·388 · 10^4	580	0·180 · 10^4	551	0·285 · 10^4	522	0·495 · 10^4
55	Mesoporphyrin-IX-di-(*l*)-menthylester	602	0·078 · 10^4	590	0·116 · 10^4	550	0·116 · 10^4	516	0·323 · 10^4
56	Mesoporphyrin-IX-dicetylester	602	0·078 · 10^4	590	0·119 · 10^4	550	0·130 · 10^4	516	0·320 · 10^4
57	β, δ-Diimino-koproporphyrin-II-[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]		
58	[2-Desäthyl]-2, 6-bisacetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester	620	0·060 · 10^4	573	0·686 · 10^4	531	0·297 · 10^4		

	…porphyrin-XV-monomethylester	620	0·060 · 10^4	573	0·686 · 10^4	531	0·297 · 10^4		
59	6-Acetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester	612	0·057 · 10^4	562	0·356 · 10^4	525	0·371 · 10^4		
60	6-Vinyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester	606	0·098 · 10^4	557	0·317 · 10^4	519	0·407 · 10^4		
61	6-Acrylsäure-pyrroporphyrin-XV-dimethylester	611	0·090 · 10^4	563	0·512 · 10^4	525	0·500 · 10^4		
62	Oxo-chloroporphyrin-e_4-dimethylester	625	0·086 · 10^4	576	0·578 · 10^4	536	0·382 · 10^4		
63	Rhodinporphyrin-g_8-tetramethylester	621	0·094 · 10^4	569	0·229 · 10^4	535	0·412 · 10^4		
64	Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester	609	0·093 · 10^4	559	0·293 · 10^4	524	0·422 · 10^4		
65	Phäoporphyrin-b_7-trimethylester	626	0·062 · 10^4	572	0·347 · 10^4	551	0·478 · 10^4		
66	[2-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylester	597	0·078 · 10^4	586	0·134 · 10^4	546	0·152 · 10^4	521	0·259 · 10^4

Tabelle 3. Lage der Maxima und molare Extinktionskoeffizienten einiger Porphyrine in wässeriger Salzsäure (22 %).

Substanz	I Maximum		II Maximum		Minimum	
	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε	λ in mμ	ε
Porphin	542	1·235 · 10^4				
β, δ-Diimino-koproporphyrin-II-tetramethylester	625	3·877 · 10^4				
Koproporphyrin-II-tetramethylester	592	0·510 · 10^4	547	1·545 · 10^4	581	0·341 · 10^4

Die Absorptionskurve des Porphins in wässeriger (6 norm.) Salzsäure besitzt im Gegensatz zu den bisher in wässeriger Salzsäure gemessenen Porphyrinen[1]) im Sichtbaren nur eine einzige Bande (Tabelle 3) (Fig. 14).

Das Fluorescenzspektrum, welches mit H. MOLVIG[2]) aufgenommen wurde, besitzt wie die oktaalkylsubstituierten Porphyrine in Dioxan insgesamt sechs Banden, deren Maxima ebenfalls den normalen Porphyrinen gegenüber stark nach Blau verschoben sind.

Die Bandenmaxima liegen bei 591 mμ, 616·5 mμ, 644 mμ, 657 mμ, 669·5 mμ und 684 mμ. Die Hauptbande des Fluorescenzspektrums bei 616·5 mμ liegt ungefähr an gleicher Stelle, wie der Rotstreifen des Absorptionsspektrums (613 mμ), jedoch fällt die Absorptionsbande Ia (602 mμ) nicht mehr mit der Vorbande I des Fluorescenzspektrums zusammen (591 mμ), wie dies bei vielen anderen Porphyrinen der Fall ist[3]).

1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin erhält man formal, wenn man in das Porphin zwei Methyl- und zwei Äthylgruppen einführt. Dabei ist die Substitution so , dass zwei Kerne des Porphins unsubstituiert bleiben, während die beiden anderen in β-Stellung vollkommen substituiert sind[4]). Das Absorptionsspektrum dieses 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphins besitzt nun wieder den normalen „Ätiotyp", obgleich die Rotbande sehr nieder ist. Verglichen mit denen des Porphins sind hier die Bandenmaxima nach Rot verschoben und zwar Bande I um 6 mμ, Bande III um 12·5 mμ und Bande IV um 9 mμ, während die Banden II sich an derselben Stelle befinden (Fig. 1).

Durch die Einführung von Substituenten in das Porphin werden also die Bandenmaxima nach Rot verschoben.

1,5-Dimethylporphin-2,6-dipropionsäuremethylester ist an den gleichen Stellungen substituiert wie das 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphin, nur dass an Stelle der zwei Äthyl-, zwei Propionsäuremethylestergruppen sitzen. Die Absorptionskurve desselben hat grosse Ähnlichkeit mit der des 1,5-Dimethyl-2,6-diäthylporphins. Gegenüber den entsprechenden Bandenmaxima des Porphins sind Bande I um 5 mμ, Bande II um 2 mμ, Bande III um 13 mμ und Bande IV um 9 mμ nach Rot verschoben. Also um ungefähr die gleichen Beträge,

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337. [2]) Nähere Mitteilung erfolgt demnächst. Siehe auch STERN, A. und MOLVIG, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38. [3]) Loc. cit. [4]) Bezüglich der Nomenklatur siehe Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 341, Fig. 1.

wie die Bandenmaxima des 1, 5-Dimethyl-2, 6-diäthylporphins gegenüber denen des Porphins. Demgemäss unterscheiden sich die Absorptionsspektren dieser beiden Porphyrine, abgesehen von den molaren Extinktionskoeffizienten, nur wenig.

Ein hexaalkylsubstituiertes Porphyrin ist Deuteroätioporphyrin II (1, 3, 5, 7-Tetramethyl-4, 8-diäthylporphin). Hier sind also nur noch zwei β-Stellungen im Porphin unsubstituiert. Die Absorptionskurve dieses Porphyrins ist, abgesehen von den molaren Extinktions-

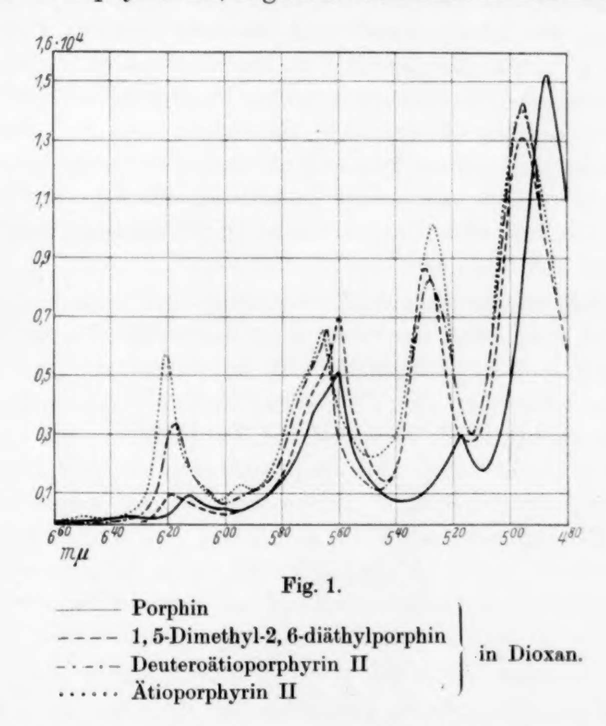


Fig. 1.

——— Porphin
– – – – 1, 5-Dimethyl-2, 6-diäthylporphin
– · – · – Deuteroätioporphyrin II
· · · · · · Ätioporphyrin II
} in Dioxan.

koeffizienten, nicht sehr viel von den Absorptionskurven der beiden beschriebenen tetrasubstituierten Porphyrine verschieden. Ausgehend von den Absorptionsmaxima des Porphins ist das Maximum der Bande I um 4 mμ, das der Bande II um 4 mμ, der Bande III um 10·5 mμ und der Bande IV um 8 mμ nach Rot verschoben (Fig. 1).

Ein anderes hexasubstituiertes Porphyrin, der Deuteroporphyrin-IX-dimethylester (1, 3, 5, 8-Tetramethylporphin-6, 7-dipropionsäuremethylester) besitzt ebenfalls noch zwei freie β-Stellungen. Die Absorptionsmaxima desselben weichen nur sehr wenig von denen des

Deuteroätioporphyrin II ab. Gegenüber den Bandenmaxima des Porphins ist das Maximum der Bande I um 5 mμ, das der Bande II um 5 mμ, der Bande III um 7·5 mμ und Bande IV um 8 mμ nach Rot verschoben. Die kleine Bande Ia ist hier ebenfalls vorhanden, jedoch um 9 mμ nach Blau verschoben.

Ätioporphyrin, dessen Absorptionsspektrum in Dioxan wir schon früher[1]) gemessen haben, stellt ein oktasubstituiertes Porphin dar. Die Bandenmaxima sind nun teilweise noch etwas weiter nach Rot verschoben, wie bei den tetra- und hexasubstituierten Porphinderivaten. Wie bereits festgestellt[2]) ist der Einfluss verschiedenartiger Substitution bei den oktasubstituierten Porphinen auf die Lage der Absorptionsmaxima sehr gering[3]). Betrachtet man die Verschiebung der Bandenmaxima dieser Derivate gegenüber der Lage derselben des Porphins, so ersieht man, dass der Betrag der Verschiebung nach Rot bei allen normalen oktasubstituierten Porphyrinen ungefähr der gleiche ist.

Zusammenfassend kann man vorläufig sagen, dass bei Alkylsubstitution im Porphin, wie auch bei jeder andersgearteten Substitution, mit Ausnahme der kleinen Bande Ia, Rotverschiebung der Bandenmaxima hervorgerufen wird. Der Grad der Rotverschiebung ist nicht für alle Banden gleich. Bezüglich der Tetra-, Hexa- und Oktaalkylsubstitution lassen sich in den Frequenzabständen noch keine klaren Regelmässigkeiten erkennen. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Rotverschiebung der Banden II, ausgehend von der des Porphins in Richtung Tetra-, Hexa-, Oktasubstitution steigt, die Rotverschiebung der Banden III dagegen fällt, während der Wert der Rotverschiebung der Banden IV nach der Tetrasubstitution gleich bleibt.

Die Verhältnisse sind hier insofern ähnlich wie bei den Ultraviolettabsorptionsspektren der substituierten Benzole, als dort durch Substitution der Wasserstoffatome des Benzols die Absorptionsbanden nach dem Sichtbaren verschoben werden. Ob sich ähnliche Regeln bezüglich der Substitution im Porphin aufstellen lassen wie bei den Benzolderivaten[4]), kann erst gezeigt werden, wenn verschiedene mono-, di- und trisubstituierte Porphyrine synthetisiert sind.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 82. [3]) Siehe Substanzen Nr. 1 bis 8 der Tabelle 2, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345. [4]) Wolf, K. L. und Herold, W., Z. physik. Chem. (B) **13** (1931) 201. Conrad-Billroth, H., Z. physik. Chem. (B) **20** (1932) 227.

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde gezeigt, dass bei der normalen Oktasubstitution verschiedenartige Substitutionen im Porphingerüst nur einen sehr geringen Einfluss auf die Lage der Bandenmaxima ausübt.

Von H. FISCHER und W. SCHMIDT[2]) wurde der (*l*)-Menthylester und der Cetylester des Mesoporphyrin IX dargestellt. Beide haben nun gleiche Lage der Absorptionsbanden, wie Mesoporphyrin IX, bzw. dessen Dimethylester. Ebenso sind die molaren Extinktionskoeffizienten vollkommen gleich; es ergibt sich keinerlei Unterschied, trotzdem in Stellung 6 und 7 des Mesoporphyrins durch die Veresterung so grosse Gruppen eingeführt worden sind (siehe Tabelle 1, Nr. 55 und 56)[3]).

Ausserdem haben wir noch die Absorption von Phäophytin *a* (Phäophorbid-*a*-phytylester) gemessen. Hier ist durch die Veresterung mit Phytol ein, wenn auch kleiner, jedoch reeller Unterschied des Absorptionsspektrums gegenüber dem des Methylphäophorbid *a* zu konstatieren. Bande I ist um 1·5 mμ nach Rot, Bande II und Bande III um je 1 mμ nach Blau verschoben, Bande IV und Bande V liegen an gleicher Stelle. Grössere Unterschiede zeigen sich hier in den molaren Extinktionskoeffizienten, vor allem bei der Bande I. Durch Absorptionsmessung sind beide Körper also unterscheidbar (Fig. 2).

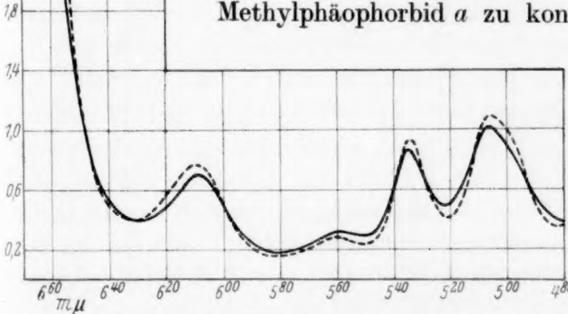


Fig. 2.
—— Phäophytin *a* } in Dioxan.
---- Methylphäophorbid *a* } in Dioxan.

In der Chlorophyllreihe wurde erstmalig von H. FISCHER und

[1]) Loc. cit. [2]) FISCHER, H. und SCHMIDT, W., Liebigs Ann. Chem. **519** (1935) **244**. [3]) Diese gute Übereinstimmung ist gleichzeitig ein Massstab für die Genauigkeit der Messungen.

St. Breitner[1]) die Diazoessigesteranlagerung zum Nachweis der Vinylgruppe in 2-Stellung benutzt. Dabei tritt spektroskopisch eine Blauverschiebung ein.

Wir haben nun das Absorptionsspektrum des Diazoessigesteranlagerungsproduktes des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters[2]) untersucht. Gegenüber denen des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters[3])

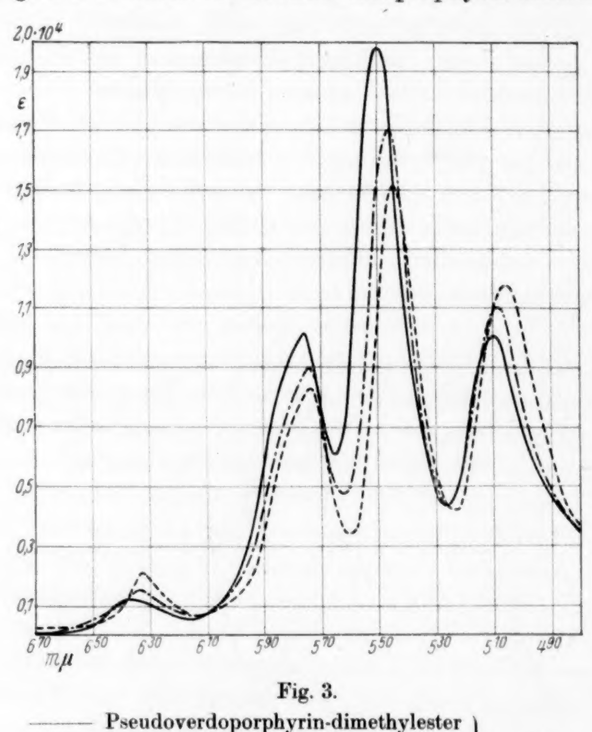


Fig. 3.

——— Pseudoverdoporphyrin-dimethylester
– – – – Rhodoporphyrin-dimethylester
– · – · – Pseudoverdoporphyrin (D. E. E.)
} in Dioxan.

sind die Absorptionsmaxima des Diazoessigesteranlagerungsproduktes nach Blau verschoben und zwar die Bande I um 5·5 mμ, Bande II um 2 mμ[4]), Bande III um 4 mμ und Bande IV um 2 mμ. Auch in den

[1]) Fischer, H. und Breitner, St., Liebigs Ann. Chem. **511** (1934) 183. [2]) Fischer, H. und Krauss, G., unveröffentlicht. Siehe Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 89. In der Tabelle und weiterhin kurz als Pseudoverdoporphyrin (D.E.E.) bezeichnet. [3]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345, Tabelle 2, Nr. 13. [4]) Für das Maximum der Bande II des Pseudoverdoporphyrins in Tabelle 2, Nr. 13, zitierter Arbeit muss es heissen 576 mμ.

molaren Extinktionskoeffizienten zeigen sich grössere Unterschiede, vor allem bei den Banden II und III (Fig. 3).

Interessant ist der Vergleich dieses Anlagerungsproduktes mit Rhodoporphyrin-XV-dimethylester[1]). Dieses kann ja als ein [2-Des-äthyl]-2-cyclopropylcarbonsäuremethylester-rhodoporphyrin-XV-dimethylester aufgefasst werden. Durch den Eintritt dieses Substituenten ins Rhodoporphyrin ist die Absorption wieder nur gering beeinflusst. Gegenüber Rhodoporphyrin-XV-dimethylester sind die Bandenmaxima des Pseudoverdoporphyrin-dimethylesters (D.E.E.) um 1 mμ nach Rot verschoben (Bande IV um 2 mμ). Die molaren Extinktionskoeffizienten sind jedoch mehr voneinander verschieden (Fig. 3).

Diese nur geringen Unterschiede zwischen Rhodoporphyrin-XV-dimethylester und Pseudoverdoporphyrin-dimethylester (D.E.E.) sind weiter ein Beweis dafür, dass Pseudoverdoporphyrin ein 2-Vinyl-rhodoporphyrin darstellt.

Wie wir gezeigt haben, wird durch Eintritt einer Methylgruppe an Stelle des Wasserstoffatoms der γ-Methinbrücke die Absorptionskurve in ihrem Typ verändert, die Bande III wird bedeutend niederer als Bande II und IV. Es tritt ausserdem eine Rotverschiebung der Bandenmaxima ein[2]).

Wir haben nun weiterhin α,γ-Dimethyl-deuteroätioporphyrin II (α,γ-Dimethyl-2,4,6,8-tetramethyl-3,7-diäthylporphin), ein Porphyrin, bei dem die Wasserstoffe von zwei gegenüberliegenden Methinbrücken durch Methylgruppen ersetzt sind, untersucht. Gegenüber den Absorptionsmaxima des Deuteroätioporphyrin II, das genau so gebaut ist, nur dass die Wasserstoffatome der Methinbrücken frei sind, sind die Maxima des α,γ-Dimethyl-deuteroätioporphyrin II, wie zu erwarten, sehr stark nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 16 mμ, Bande II um 15 mμ, Bande III um 11 mμ und Bande IV um 12 mμ. Der Typ der Absorptionskurve ist ebenfalls verändert, dergestalt, dass Bande III ausserordentlich niederer ist als Bande II und IV (Fig. 4), und zwar in stärkerem Masse, als dies z. B. zwischen Pyrroporphyrin und γ-Phylloporphyrin der Fall ist[3]).

Interessanterweise ist der Typ der Absorptionskurve der an Methinbrücken mit Methyl-substituierten Porphyrine dem Typ der Absorptionskurve des unsubstituierten Porphins sehr ähnlich.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345, Tabelle 2, Nr. 12. [2]) Loc. cit.
[3]) Loc. cit., Fig. 1.

Während verschiedenartigste Substitution im Porphinsystem, selbst solcher mit ungesättigten Gruppen (Vinylgruppen) mit Ausnahme der Substitution an den Methinbrücken, keine nennenswerte Veränderung des Types der Absorptionskurve hervorruft, wird durch Substitution mit Carbomethoxy-, Formyl-, Benzoylgruppen, kurz mit Substituenten, welche eine Carbonylgruppe enthalten, der Typ der Absorptionskurven vollständig geändert; es tritt „Rhodotyp" auf[1]. Selbst bei Anwesenheit eines Äthanonrestes zwischen 6-Stellung und

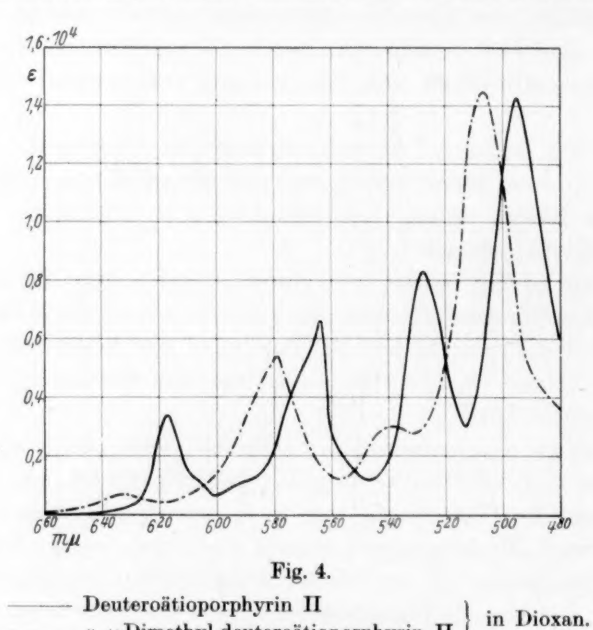


Fig. 4.

——— Deuteroätioporphyrin II } in Dioxan.
–·–·– α, γ-Dimethyl-deuteroätioporphyrin II } in Dioxan.

γ-Methinbrücke (Phylloerythrin, Phäoporphyrin-a_5) bewirkt die Carbonylgruppe desselben „Rhodotyp". Durch die Carbonylgruppe wird ausserdem eine Verschiebung der Bandenmaxima nach Rot verursacht.

Der „Rhodotyp" ist dadurch gekennzeichnet, dass die Bande III des Absorptionsspektrums die höchste ist und gleichzeitig am stärksten nach Rot verschoben wird.

Durch Einführung eines zweiten Substituenten, der eine Carbonylgruppe enthält, wird der Effekt noch verstärkt, wie bereits am Beispiel

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 88, Fig. 2.

des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters und des [2-Desäthyl]-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylesters gezeigt wurde[1]). Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III wird noch bedeutend erhöht und das Maximum derselben noch mehr nach Rot verschoben.

Wir haben nun, um diese Beeinflussung der Lichtabsorption durch Carbonylgruppen näher zu untersuchen, die Absorptionsspektren einer Reihe weiterer Porphyrine gemessen, welche eine, bzw. mehrere Carbonyl enthaltende Gruppen besitzen.

6-Acetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester ist ein Pyrroporphyrin, welches in 6-Stellung eine Acetylgruppe trägt. Das Absorptionsspektrum desselben besitzt ausgesprochenen „Rhodotyp", wie zu erwarten war. Gegenüber den Bandenmaxima der Absorptionskurve des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters sind die Bandenmaxima des Acetylderivates nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 12 mμ, Bande II um 9 mμ, Bande III 18 mμ und Bande IV um 11 mμ. Wie immer bei Entstehen von „Rhodotyp" verschwindet auch hier die kleine Bande Ia. Bezüglich der Bandenverschiebung ist der Einfluss dieser Acetylgruppe gleich dem der Carbomethoxygruppe, wie aus dem Vergleich mit anderen, in 6-Stellung mit Carbonyl enthaltenden Gruppen substituierten Porphyrinen hervorgeht[2]), jedoch ist der molare Extinktionskoeffizient niederer.

Führt man in Pyrroporphyrin-XV-monomethylester in 6-Stellung eine Vinylgruppe ein, so gelangt man zum 6-Vinyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester. Das Absorptionsspektrum dieses Esters hat ausgesprochenen „Ätiotyp", wieder ein Beweis dafür, dass nicht der ungesättigte Charakter eines Substituenten den „Rhodotyp" hervorruft, sondern lediglich eine Carbonylgruppe. Natürlich sind durch den Einfluss der Vinylgruppe die Bandenmaxima des 6-Vinyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylesters gegenüber denen des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 4 mμ, Bande II um 4·5 mμ, Bande III um 7·5 mμ und Bande IV um 4·5 mμ (Fig. 5). Die Rotverschiebung ist auch hier, wie allgemein bei Einführung von ungesättigten Gruppen geringer[3]) als bei Einführung von Carbonylgruppen.

---

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 87. [2]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 88. Siehe auch Fig. 2, S. 87. [3]) Auf die Veränderung der Frequenzabstände bei mehrfach mit Vinyl substituierten Porphyrinen wird in einer späteren Arbeit näher eingegangen.

Führt man dagegen in die 6-Stellung des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters eine Acrylsäureestergruppe ein, — man kommt so zum 6-Acrylsäure-pyrroporphyrin-XV-dimethylester, also eine Gruppe, die in direkter Konjugation zur Vinylgruppe eine Carbonylgruppe besitzt —, so tritt im Absorptionsspektrum wieder „Rhodotyp“ auf. Die Bande III des 6-Acrylsäure-pyrroporphyrin-XV-dimethylesters ist

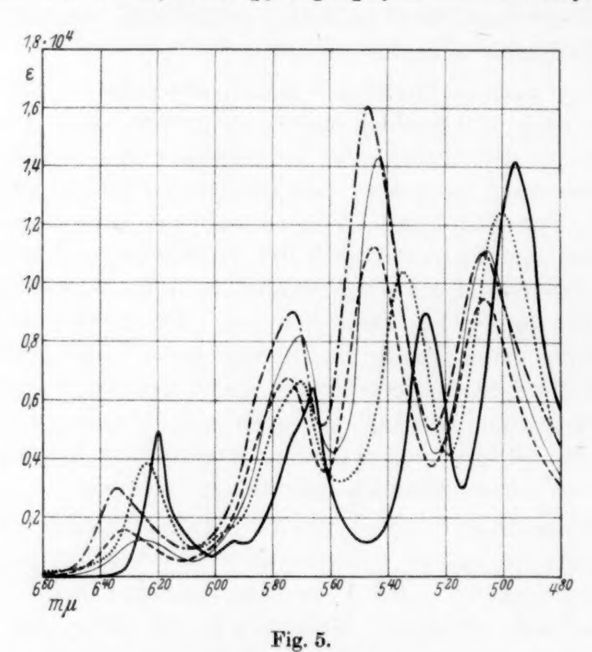
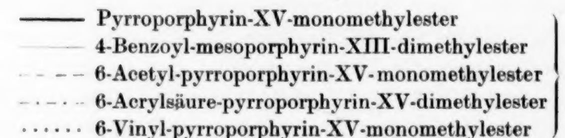


Fig. 5.



wieder am höchsten (Fig. 5). Verglichen mit den Absorptionsmaxima des Pyrroporphyrin-XV-monomethylesters sind die Maxima des 6-Acrylsäure-pyrroporphyrin-XV-dimethylesters stark nach Rot verschoben; Bande I um 14·5 mμ, Bande II um 7·5 mμ, Bande III um 20 mμ und Bande IV um 11 mμ. Gegenüber den Maxima der Absorptionskurve des 6-Vinyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylesters sind die Maxima des 6-Acrylsäure-pyrroporphyrin-XV-dimethylesters ebenfalls weiterhin nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 10·5 mμ,

Bande II um 3·5 mμ, Bande III um 12·5 mμ und Bande IV um 6·5 mμ.

Es zeigt sich also, dass auch „Rhodotyp" auftritt, wenn die Carbonylgruppe eines Substituenten nicht direkt am Kern des Porphins sitzt, jedoch muss sie zu diesem in Konjugation stehen, d. h. es müssen dazwischen $C=C$-Doppelbindungen liegen.

Wird der Acrylsäurerest zum Propionsäurerest hydriert (Mesoporphyrin), so verschwindet sofort der „Rhodotyp" des Absorptionsspektrums, da nun die Konjugation zum Kern unterbrochen ist. Der Propionsäurerest selbst besitzt, wie schon früher gezeigt, praktisch keinerlei Einfluss auf die Lichtabsorption im Sichtbaren.

[4-Desäthyl]-4-benzoyl-mesoporphyrin-XIII-dimethylester (2,4,-5,8-Tetramethyl-1-äthyl-4-benzoylporphin-6,7-dipropionsäuremethylester) ist ein Porphyrin, welches eine Benzoylgruppe, und zwar in 4-Stellung besitzt.

Der Typ der Absorptionskurve ist wieder ausgesprochener „Rhodotyp" (Fig. 5). Es ist dabei zu beachten, dass, verglichen mit Mesoporphyrin-IX-dimethylester, durch die Benzoylgruppe die gleiche Rotverschiebung hervorgerufen wird, wie dies bei Pyrroporphyrin zu 6-Benzoyl-pyrroporphyrin der Fall ist.

Zusammenfassend kann man also sagen, dass die Absorptionskurven aller Porphyrine, welche eine Carbonyl enthaltende Gruppe direkt am Kern des Porphins oder in Konjugation dazu enthalten, stets „Rhodotyp" besitzen, gleichgültig an welchem Kern des Porphinsystems (Kern I, II, III oder IV; siehe Fig. 8, S. 429) die Carbonylgruppe sitzt.

Die Identität der Spektren, sowohl in Dioxan wie auch in wässeriger Salzsäure, von Rhodoporphyrin-XV- und Rhodoporphyrin-XXI-dimethylester beweist weiterhin, dass die Carbomethoxygruppe, obwohl sie im Porphinring jedesmal eine andere β-Stellung besetzt, doch an ein und demselben Fünfringsystem sitzen muss.

Diese Tatsache ist für die Konstitutionsermittlung von Bedeutung, da man bei Auftreten von „Rhodotyp" sofort auf das Vorhandensein einer Carbonylgruppe, direkt an einem Kern des Porphinsystems oder in Konjugation dazu, schliessen kann.

Sitzt die Carbonylgruppe an einer Methinbrücke des Porphingerüstes, so zeigt die Absorptionskurve des betreffenden Porphyrins keinen „Rhodotyp". Das zeigt die Absorptionskurve des Rhodo-

porphyrin-XV-γ-carbonsäure-trimethylesters (γ-Carbonsäuremethylester-1, 3, 5, 8-tetramethyl-2, 4-diäthyl-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester). Sie besitzt normalen „Ätiotyp", trotzdem sich am γ-Kohlenstoffatom und in 6-Stellung eine Carbonyl enthaltende Gruppe (Carbomethoxygruppe) befindet. Abgesehen von der Bande II sind die Bandenmaxima des Rhodoporphyrin-XV-γ-carbonsäuretrimethylesters gegenüber den entsprechenden des Rhodoporphyrin-XV-dimethylesters nach Blau verschoben, und zwar

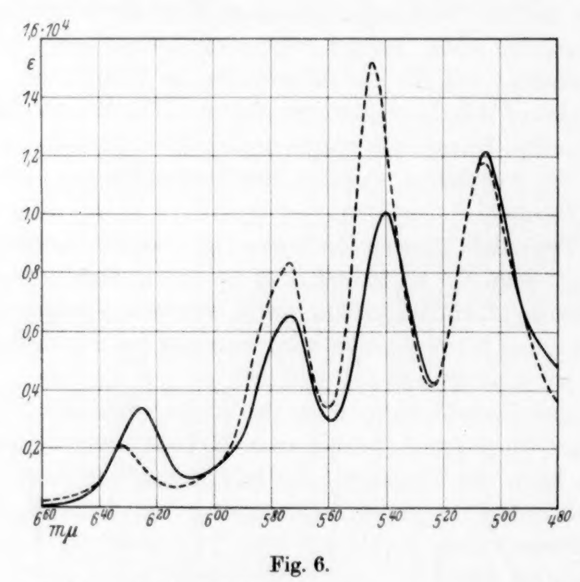


Fig. 6.

- - - - Rhodoporphyrin-XV-dimethylester } in Dioxan.
——— Rhodoporphyrin-XV-γ-carbonsäure-trimethylester } in Dioxan.

Bande I um 6 mμ, Bande III um 5 mμ und Bande IV um 1 mμ (Fig. 6).

Es ist jedoch hier zu bemerken, dass, wie bereits gezeigt, der „Rhodotyp" allgemein aufgehoben wird, wenn γ-Substitution eintritt[1]).

Wie schon erörtert, besitzt aber auch Chloroporphyrin-e_5-dimethylester (Diazomethanester) keinen reinen „Rhodotyp" mehr, sondern ein breites verwaschenes Spektrum[2]). Erst durch Ringbildung (mit methylalkoholischer Salzsäure verestert) kann sich die Carbonylgruppe in 6-Stellung auswirken. Selbst die Formylgruppe, die sonst

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 93; **174** (1935) 322. [2]) Loc. cit., S. 322.

am stärksten den „Rhodotyp“ hervorruft[1]), ist also in γ-Stellung, als eine den „Rhodotyp“ erzeugende Komponente, wirkungslos[2]).

Wird jedoch eine zweite Carbonylgruppe direkt an einen Kern des Porphingerüstes eingeführt, so, dass also zwei Carbonyl enthaltende Gruppen sich in β-Stellung des Porphins befinden, so wird unter besonderen Umständen der „Rhodotyp“ verstärkt. Eine weitere Rotverschiebung tritt in jedem Falle auf, ganz gleich welche der möglichen β-Stellungen die Carbonylgruppe einnimmt.

Dies wurde schon am [2-Desäthyl]-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylester festgestellt (Fig. 7)[3]).

[2-Desäthyl]-2,6-bisacetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester (1,3,5,8-tetramethyl-4-äthyl-2,6-bisacetylporphin-7-propionsäuremethylester) ist ein Porphyrin, welches zwei Acetylgruppen direkt in 2- und 6-Stellung hat. Die Absorptionskurve desselben zeigt sehr starken „Rhodotyp“ (Fig. 7). Gegenüber den Bandenmaxima des 6-Acetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylesters, von dem sich das erwähnte Porphyrin nur durch die zweite Acetylgruppe in 2-Stellung (6-Acetyl-pyrroporphyrin XV besitzt an dieser Stelle nur eine, die Absorption nicht in diesem Sinne beeinflussende Äthylgruppe) unterscheidet, sind die Maxima des [2-Desäthyl]-2,6-bisacetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylesters noch weiter nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 5 mμ, Bande II um 8 mμ, Bande III um 13 mμ und Bande IV um 8 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III hat sich um $0{\cdot}235 \cdot 10^4$ erhöht. Der „Rhodotyp“ ist also wesentlich verstärkt.

Um so überraschender ist es, dass die Absorptionskurve des Dibenzoyl-deuteroporphyrin-XIII-dimethylesters (2,3,5,8-tetramethyl-1,4-dibenzoylporphin-6,7-dipropionsäuremethylester) k e i n e n „Rhodotyp“ aufweist, sondern „Ätiotyp“. Dieses Porphyrin ist mit dem bereits erwähnten [4-Desäthyl]-4-benzoyl-mesoporphyrin-XIII-dimethylester zu vergleichen (siehe S. 419), welches nur eine Benzoylgruppe enthält und dessen Absorptionskurve demnach „Rhodotyp“ besitzt. Gegenüber den Bandenmaxima desselben sind die Maxima des Dibenzoyl-deuteroporphyrin-XIII-dimethylesters zwar noch nach Rot verschoben, Bande I um 3 mμ, Bande II um 7 mμ und Bande IV um 4 mμ, während interessanterweise gerade die Bande III, die für den

---

[1]) Loc. cit., S. 89. [2]) Phäoporphyrin-a_7-ester (Diazomethanester) besitzt ebenfalls keinen Rhodotyp, in Analogie zu Chloroporphyrin-e_5-diazomethanester; Veröffentlichung darüber erfolgt demnächst. Siehe FISCHER, H. und RIEDMAIR, J., Liebigs Ann. Chem. **497** (1931) 181. [3]) Loc. cit., S. 87.

„Rhodotyp" besonders charakteristisch ist, nach **Blau** verschoben ist, wenn auch nur um 1 mμ. Der „Rhodotyp" ist verschwunden[1]) (Fig. 7).

Betrachtet man nun die Konstitution der bisher gemessenen Porphyrine mit zwei Carbonyl enthaltenden Gruppen direkt am Kern näher, so fällt auf, dass der „Rhodotyp" verstärkt wird, wenn die

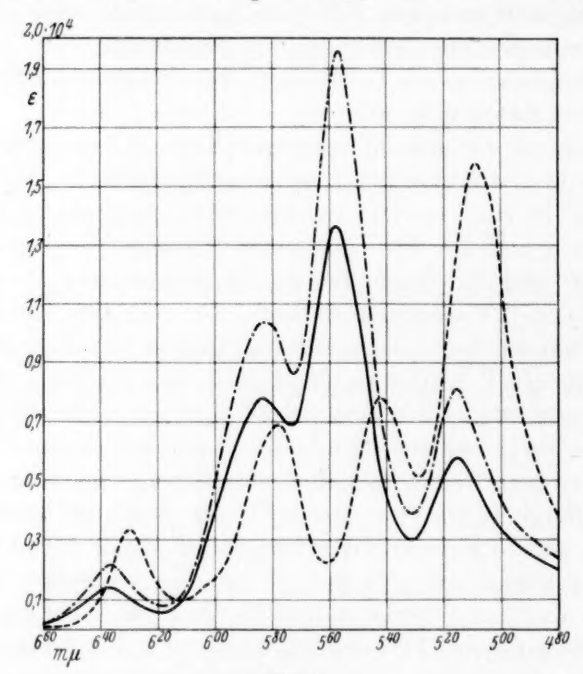


Fig. 7.

——— 2-Desäthyl-2, 6-bisacetyl-pyrroporphyrin-XV-monomethylester
– – – – Dibenzoyl-deuteroporphyrin-XIII-dimethylester
– · – · – 2-Desäthyl-2-acetyl-rhodoporphyrin-XV-dimethylester
} in Dioxan.

beiden Carbonylgruppen an den gegenüberliegenden Kernen (Fig. 8, S. 429, Kern I und III, bzw. II und IV) sitzen. Sind jedoch die beiden Carbonylgruppen an nebeneinanderliegenden Kernen (Fig. 8, Kern I und II, II und III, III und IV oder IV und I), so wird der „Rhodotyp" vollkommen aufgehoben. Es tritt lediglich Rotverschiebung der

[1]) Ebenso hat die Absorptionskurve des 2,4-Diacetyl-deuteroätioporphyrins, ferner die des 2,4-Diformyl-deuteroporphyrin-IX und die des 2,3-Bisacetyl-deuteroporphyrins normalen „Ätiotyp", mit der durch die Carbonylgruppe bedingten Rotverschiebung. Veröffentlichung dieser Spektren erfolgt demnächst.

Bandenmaxima gegenüber den zugrunde liegenden, nicht mit Carbonylgruppen, bzw. mit nur einer Carbonylgruppe substituierten Porphyrinen ein, ähnlich wie bei Einführung gewöhnlich ungesättigter Gruppen z. B. Vinylgruppen.

Um diese Verhältnisse noch näher zu untersuchen, haben wir die Lichtabsorption auch solcher Porphyrine, welche zwei Carbonylgruppen an verschiedenen Kernen tragen und gleichzeitig γ-substituiert sind, gemessen; ferner solche, die zwischen γ-Methinbrücke und 6-Stellung den isocyclischen Ring mit einer Carbonylgruppe

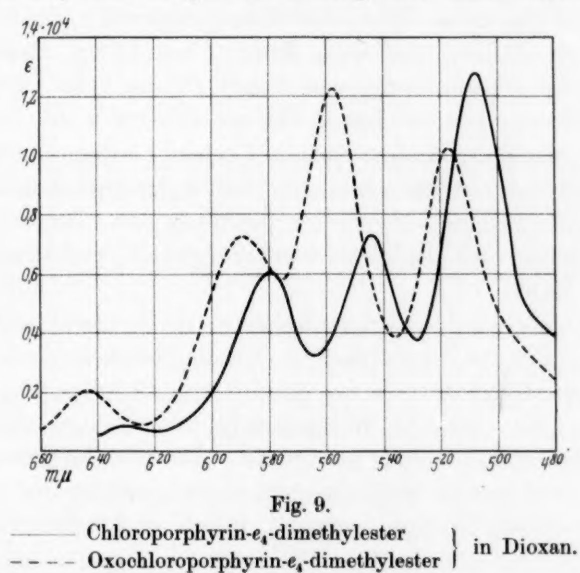


Fig. 9.
——— Chloroporphyrin-e_4-dimethylester } in Dioxan.
- - - - Oxochloroporphyrin-e_4-dimethylester

(Äthanonrest) haben und eine Carbonylgruppe an einem der vier Kerne des Porphins.

Es wurde schon früher gezeigt, dass, wenn an die γ-Methinbrücke eine Methylgruppe eingeführt wird, trotz Anwesenheit einer Carbonylgruppe an einem Kern des Porphyrinsystems, der „Rhodotyp" aufgehoben wird. So haben z. B. Chloroporphyrin-e_4-dimethylester und Chloroporphyrin-e_6-trimethylester keinen „Rhodotyp", sondern „Ätiotyp". Ersteres kann als ein γ-methylsubstituiertes, letzteres als ein γ-Essigsäuremethylester-rhodoporphyrin aufgefasst werden. Durch Einführung dieser Gruppen ist also der „Rhodotyp" des Rhodoporphyrins aufgehoben worden[1]) (Fig. 9).

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 85, Fig. 1.

Führt man nun in die 2-Stellung des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters[1]) an Stelle der Äthylgruppe eine Acetylgruppe ein, so gelangt man zum Oxo-Chloroporphyrin-e_4-dimethylester (γ-Methyl-1, 3, 5, 8-tetramethyl-4-äthyl-2-acetylporphin-6-carbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester). Dieser Körper hat also in 2- und 6-Stellung eine Carbonyl enthaltende Gruppe und ausserdem am γ-Kohlenstoff eine Methylgruppe.

Die Absorptionskurve des Oxo-chloroporphyrin-e_4-dimethylesters hat nun wieder ausgesprochenen „Rhodotyp" (Fig. 9). Die Bandenmaxima sind gegenüber denen des Chloroporphyrin-e_4-dimethylesters nach Rot verschoben, und zwar Bande I um 13 mμ, Bande II um 10 mμ, Bande III um 13 mμ und Bande IV um 9 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III hat sich um $0.501 \cdot 10^4$ erhöht.

Durch den Eintritt einer zweiten Carbonyl enthaltenden Gruppe in ein Porphyrin, welches schon eine Carbonylgruppe besitzt und am γ-Kohlenstoffatom substituiert ist (wodurch der „Rhodotyp" aufgehoben wurde) wird also dieser wiederhergestellt, und zwar in etwas stärkerem Masse.

Rhodinporphyrin-g_8-tetramethylester (γ-Essigsäuremethylester, 1, 5, 8-trimethyl-2, 4-diäthylporphin-3, 6-dicarbonsäuremethylester-7-propionsäuremethylester) ist so gebaut, wie Chloroporphyrin-e_6-trimethylester, nur dass die Methylgruppe in 3-Stellung durch einen Carbonsäuremethylesterrest ersetzt ist. Es ist also ebenfalls ein Porphyrin, welches am γ-Kohlenstoff substituiert ist und zwei Carbonyl enthaltende Gruppen aufweist, jedoch in 3, 6-Stellung.

Die Absorptionskurve dieses Porphyrins zeigt nun keinen „Rhodotyp", die Bandenmaxima sind wiederum lediglich nach Rot verschoben, gegenüber Chloroporphyrin-e_6-trimethylester, Bande I um 10 mμ, Bande II um 11 mμ, Bande III um 4 mμ und Bande IV um 7 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III hat sich sogar erniedrigt, und zwar um $0.182 \cdot 10^4$ (Fig. 10).

Rhodinporphyrin-g_8-tetramethylester ist nun ein γ-substituiertes Porphyrin, welches die beiden Carbonylgruppen am Kern II und III trägt (Fig. 8, S. 429), während Oxo-chloroporphyrin-e_4-dimethylester ein γ-substituiertes Porphyrin darstellt, bei dem die beiden Carbonyl enthaltenden Gruppen an Kern I und III haften. Die Verhältnisse sind also hier bei den γ-substituierten Porphyrinen genau so, wie bei

---

[1]) Loc. cit.

den gewöhnlichen Porphyrinen mit zwei Carbonylgruppen an zwei verschiedenen Kernen.

Sind die beiden Carbonylgruppen an Kern I und III bzw. II und IV, so hat die Absorptionskurve „Rhodotyp“, sind sie dagegen an Kern I und II bzw. III und IV, also an nebeneinanderliegenden Kernen des Porphinsystems, so tritt kein „Rhodotyp“ auf. Oder wird in ein γ-substituiertes Porphyrin mit einer Carbonylgruppe direkt am Kern (das durch die γ-Substitution keinen „Rhodotyp“ mehr besitzt) eine zweite Carbonylgruppe eingeführt, so hat die Absorptionskurve dann

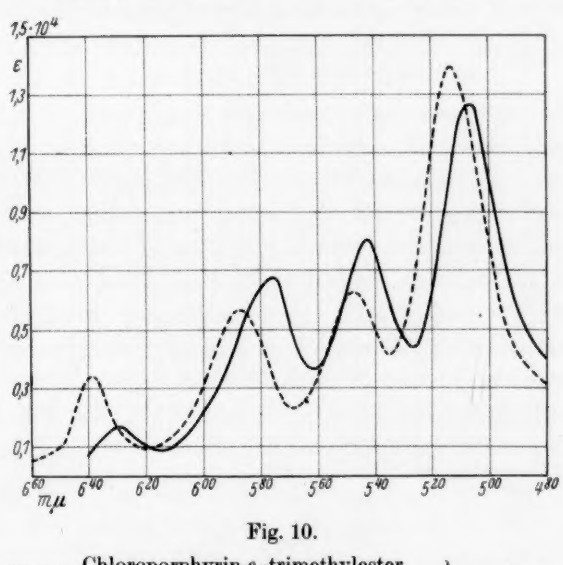


Fig. 10.

—— Chloroporphyrin-e_6-trimethylester } in Dioxan.
– – – Rhodinporphyrin-g_8-tetramethylester

„Rhodotyp“, wenn dies an einem gegenüberliegenden Kern geschieht. „Rhodotyp“ kann dagegen nicht mehr auftreten, wenn an einem anliegenden Kern substituiert wird.

Diese Tatsache ergibt sich auch bei der Betrachtung der Absorptionskurven der Porphyrine, welche einen isocyclischen Ring enthalten, der eine Carbonylgruppe trägt (Äthanonrest).

Die Absorptionskurve des Phylloerythrin-monomethylesters besitzt, wie gezeigt[1]), „Rhodotyp“. Wird in den gegenüberliegenden Kern dieses Porphyrins (also in Kern I) eine weitere Carbonylgruppe

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 91.

eingeführt, wie dies im Oxo-phylloerythrin-monomethylester der Fall ist, so hat die Absorptionskurve dieses Körpers verstärkten „Rhodotyp" (Fig. 11).

Die Absorptionskurve des Oxo-phylloerythrin-monomethylesters (1,3,5,8-Tetramethyl-4-äthyl-2-acetyl-6-γ-äthanon(9)-7-propionsäure-methylester) hat ganz ausgesprochenen „Rhodotyp", die Bandenmaxima sind gegenüber denen des Phylloerythrin-monomethylesters noch mehr nach Rot verschoben, so die Bande I um 11 mμ, Bande II

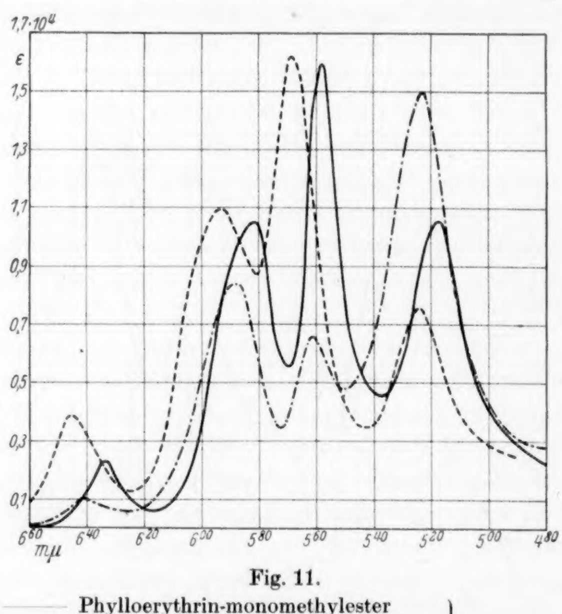


Fig. 11.

—— Phylloerythrin-monomethylester
- - - - Oxo-phylloerythrin-monomethylester } in Dioxan.
-·-·- Phäoporphyrin-b_7-trimethylester

um 11·5 mμ, Bande III um 10·5 mμ und Bande IV um 6·5 mμ. Der molare Extinktionskoeffizient der Bande III hat sich nur wenig erhöht.

Wird dagegen in das gleiche Gerüst eine Carbonyl enthaltende Gruppe in den Kern II eingeführt, also in den nebenliegenden Kern, wie dies z. B. beim Phäoporphyrin-b_7-trimethylester ([3-Desmethyl]-3-carbomethoxy-phäoporphyrin-a_5-dimethylester) der Fall ist, ein Porphyrin, welches genau so gebaut ist wie Phäoporphyrin-a_5-dimethylester, nur dass die Stellung 3 eine Carbomethoxygruppe besitzt, so verschwindet der „Rhodotyp" vollkommen (Fig. 11).

Die Absorptionskurve des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters besitzt, wie Phylloerythrin-monomethylester, ausgesprochenen „Rhodotyp“[1]). Wird jedoch in Kern II eine Carbonylgruppe eingeführt, so verschwindet der „Rhodotyp“, während er verstärkt wird, wenn dies in Kern I geschieht.

Die Absorptionskurve des Phäoporphyrin-b_7-trimethylesters hat keinen „Rhodotyp“ mehr, Bande III ist im Gegenteil niederer als Bande II und Bande IV, wie bei einem Porphyrin, welches nur γ-substituiert ist. Die Bandenmaxima sind gegenüber denen des Phäoporphyrin-a_5-dimethylesters noch mehr nach Rot verschoben; Bande I um 7 mμ, Bande II um 5 mμ, Bande IV um 2 mμ, während die Bande III um 1 mμ nach Blau verschoben ist.

Es zeigt sich also ganz allgemein, dass die Absorptionskurven solcher Porphyrine, welche eine Carbonyl enthaltende Gruppe direkt an einem Kern des Porphinsystems oder in Konjugation zu demselben besitzen, stets „Rhodotyp“ aufweisen. Sind dagegen zwei Carbonyl enthaltende Gruppen an zwei Kernen des Porphyrins, so haben nur die Absorptionskurven jener Porphyrine, gleichgültig ob das betreffende Porphyrin γ-substituiert ist oder zwischen 6-Stellung und γ-Methinbrücke einen isocyclischen Ring enthält, welche die Carbonylgruppe an den Kernen I und III bzw. II und IV besitzen, „Rhodotyp“, während die Porphyrine, die ihre Carbonylgruppen an den Kernen I und II, II und III, III und IV oder IV und I enthalten, keinen „Rhodotyp“ mehr aufweisen.

Diese Tatsache ist für die Konstitutionsermittlung von grosser Bedeutung, da bei Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen die Stellung derselben hinsichtlich der Kerne auf Grund der Typzuordnung bestimmt werden kann.

Weiterhin jedoch ist dieses Ergebnis für die Feinstruktur der normalen Porphyrine von Wichtigkeit, denn bis jetzt konnte über die Lage der Doppelbindungen im Porphingerüst noch keine Entscheidung getroffen werden.

Betrachtet man die Dipyrrylmethane, Körper, welche zwei Pyrrolkerne enthalten, die durch eine Methylengruppe verbunden sind (Fig. 12a), so zeigt sich, dass diese alle farblos sind. Erst wenn

---

1) Loc. cit., S. 91, Fig. 4.

Pyrromethenstruktur auftritt, sind die Körper gefärbt, d. h. wenn also ein Pyrroleninkern vorliegt (siehe Fig. 12b). Die chromophore Gruppe,

Fig. 12a.

Fig. 12b.

welche die Farbe bedingt, ist zweifellos der Pyrroleninkern. Auch bei Körpern, bei denen vier Kerne in einer Reihe angeordnet und die teilweise durch Methinbrücken verbunden sind (Bilirubinoide usw.), ist die Farbe durch die Pyrroleninkerne verursacht, da solche, die nur Methanbrücken zwischen den Kernen enthalten und damit keine Pyrroleninkerne, ungefärbt sind.

Alle diese Körper haben nur eine einzige Absorptionsbande im Sichtbaren[1]). Erst wenn Ringschluss zum Porphyrin eintritt, zeigen die Absorptionsspektren die für diese Körper charakteristische Struktur. Das gleiche gilt für die Fluorescenzspektren[2]). Auch hier tritt erst bei Porphyrinen Bandenstruktur auf, wenn man die Fluorescenz dieser Körper in festem, sowie in gelöstem Zustand betrachtet.

Da nun die Porphyrine Pyrroleninkerne enthalten müssen, ist anzunehmen, dass die Absorption im Sichtbaren in der Hauptsache zunächst den in Konjugation stehenden Pyrroleninkernen zuzuschreiben ist, da die Pyrrolstruktur bzw. die Maleïnimidstruktur an sich keine sichtbare Farbe aufweist[3]).

Aus der Tatsache, dass bei Substitution mit Carbonyl enthaltenden Gruppen an gegenüberliegenden Kernen des Porphyrins der „Rhodotyp" verstärkt wird (Kern I und III, bzw. Kern II und IV, Fig. 8), während bei Substitution der nebeneinanderliegenden Kerne mit derartigen Gruppen der „Rhodotyp" verschwindet, bzw. ein bei einfacher Substitution bestehender „Rhodotyp" dann bei zweifacher Substitution wieder aufgehoben wird, spricht dafür, dass die gegen-

[1]) Mit der Lichtabsorption dieser Körper sind wir beschäftigt. Siehe auch Heilmeyer, L., Medizinische Spektrophotometrie. G. Fischer, Jena 1933. S. 163.
[2]) Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) 175 (1935) 38.
[3]) Selbst wenn zwei Pyrrolkerne in Konjugation zueinander stehen, wie z. B. bei den Dipyrryläthylenen (z. B. 2,5-2′,5′-Tetramethyl-3,3′-dicarbäthoxy-dipyrryläthylen, u. a. Stern, A., unveröffentlicht), tritt keine Farbe auf. Erst die Tetrapyrryläthylene sind gelb gefärbt, jedoch ohne besondere Absorptionsbanden im Sichtbaren. Ebenso sind auch Dipyrrylketone ungefärbt.

überliegenden Kerne die gleiche Struktur, die neben-einanderliegenden Kerne jedoch verschiedene Struktur haben müssen.

Nun ist allgemein die Carbonylgruppe spektroskopisch wesentlich stärker wirksam, wenn sie sich an einem „gekreuzt konjugierten System“ befindet. Ein derartiges System stellt nun auch der Pyrroleninkern im Porphyrinring dar. Da nun, wie mehrfach gezeigt, die Carbonylgruppe auf die Absorptionsbanden im Sichtbaren einen so grossen Einfluss ausübt, ist anzunehmen, dass sich bei Monosubstitution die Carbonyl enthaltende Gruppe *stets* an einem Pyrroleninkern befindet.

Bei Einführung einer Carbonyl enthaltenden Gruppe an einen Kern des Porphinsystems wird dieser stets die Pyrroleninstruktur annehmen (bzw. schon bei der Methenbildung)[1]. Damit ist dann für weitere Substitutionen der Porphinring stabilisiert. Dafür spricht schon die Tatsache, dass eine Einführung derartiger Gruppen (z. B. Acetyl- und Formylgruppen) nach H. Fischer und Mitarbeitern[2] nur über das Eisensalz des betreffenden Porphyrins in eine freie Stellung des Porphyringerüstes möglich ist.

Demnach muss auch der Kern des Porphyrinsystems, der bei Substitution mit Carbonyl enthaltenden Gruppen den ,,Rhodotyp“ verstärkt, ebenfalls Pyrroleninstruktur haben, während der Kern bei dessen Substitution mit Carbonylgruppen der ,,Rhodotyp“ verschwindet, eine *andere* Struktur haben muss und in seiner Wirkung sich so verhält wie γ-Substitution, bei der ja ebenfalls der ,,Rhodotyp“ aufgehoben wird.

Für die Struktur der normalen Porphyrine ergibt sich also folgende Darstellung (Fig. 8).

Fig. 8.

[1]) Wir kommen darauf demnächst ausführlicher zurück. [2]) Fischer, H. und Zeile, K., Liebigs Ann. Chem. **468** (1929) 98. Fischer, H. und Schwarz, A., Liebigs Ann. Chem. **512** (1934) 239.

Dass die Doppelbindung der γ-Methinbrücke zwischen γ-Kohlenstoff und Kern IV liegen muss, kann weiterhin gezeigt werden.

Die Absorptionskurve des Chloroporphyrin-e_5-dimethylesters[1], der nichts anderes darstellt als einen γ-Formyl-rhodoporphyrindimethylester, hat wie schon gezeigt, keinen „Rhodotyp", ebenso der Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-trimethylester, welcher an der γ-Methinbrücke eine Carbomethoxygruppe besitzt.

Trotzdem also beide Porphyrine eine Carbonyl enthaltende Gruppe aufweisen, haben die Absorptionskurven derselben keinen „Rhodotyp". Da aber bei Porphyrinen, bei denen Carbonylgruppen in Konjugation zum Pyrroleninkern stehen, die Absorptionskurven „Rhodotyp" aufweisen, so müssten, wenn die Doppelbindung der γ-Methinbrücke von γ-Kohlenstoffatom nach Kern III (Fig. 8) verliefe, die Absorptionskurve dieser Porphyrine „Rhodotyp" haben, da dann die Carbonylgruppe in Konjugation zum Pyrroleninkern stehen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Kern IV müsste also demnach Maleinimid- und Kern II Pyrrolstruktur haben.

Das Gleiche gilt für solche Porphyrine, welche zwischen der γ-Methinbrücke und der 6-Stellung einen isocyclischen Ring mit Carbonylgruppe (Äthanonrest) tragen, z. B. Phylloerythrin. Die Lage der Doppelbindung der γ-Methinbrücke ist ja bei diesen Körpern von H. Fischer, A. Treibs und W. Siedel[2]) dem Kern IV benachbart angenommen worden, da sonst, wenn die Doppelbindung in den isocyclischen Ring verlegt würde, abnorme Spannungsverhältnisse angenommen werden müssten. Diese Anschauung wird durch die spektroskopischen Befunde vollauf bestätigt.

Weiterhin können jedoch auch hier auf Grund der Ergebnisse der Absorptionsmessungen die einzelnen Kerne in ihrer Struktur näher charakterisiert werden, die hier genau so sein muss wie bei den γ-substituierten und den einfachen normalen Porphyrinen.

Diese Anschauungen werden nun noch weiter erhärtet durch die Betrachtung der Absorptionsspektren der Monoxime und Dioxime jener Porphyrine, die zwei Carbonyl enthaltende Gruppen haben[3]).

Nach den in dieser Arbeit erwähnten Anschauungen muss z. B. beim Phäoporphyrin-b_6-dimethylester, wenn die Formylgruppe in

[1]) Diazomethanester. [2]) In der Arbeit Fischer, H. und Stern, A., Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 91. [3]) Über die Spektren dieser Körper wird später gesondert berichtet.

3-Stellung durch Oximbildung[1]) beseitigt ist, wieder „Rhodotyp" auftreten. Die Absorptionskurve des Monoxims des Phäoporphyrin-b_6-dimethylesters muss wieder „Rhodotyp" besitzen. Wird auch noch die zweite Carbonylgruppe, die im Äthanonrest befindliche, ins Oxim übergeführt, so muss, da sich nun überhaupt keine Carbonylgruppe mehr im Porphyrin befindet, die Absorptionskurve dieses Dioxims des Phäoporphyrin-b_6-dimethylesters „Ätiotyp" aufweisen. Dies entspricht wiederum den Tatsachen.

Desgleichen hat die Absorptionskurve des Oxims des Oxo-chloroporphyrin-e_4-dimethylesters wieder reinen „Ätiotyp", wie der Chloroporphyrin-e_4-dimethylester selbst. Durch die Beseitigung des Carbonylrestes der Acetylgruppe in 2-Stellung, der den „Rhodotyp" hervorgerufen hatte, muss dieser naturgemäss wieder verschwinden.

Dadurch ist nochmals bewiesen, dass nur die Carbonylgruppe den „Rhodotyp" der Absorptionskurve hervorruft.

Es muss dadurch ferner möglich sein, bei Monoximbildung der Porphyrine mit zwei Carbonylgruppen erwähnter Konstitution auf spektroskopischem Wege zu bestimmen, mit welcher Carbonylgruppe die Monoximbildung eingetreten ist.

Es ist anzunehmen, dass sich diese Ergebnisse auch auf die Porphyrine mit „Dihydroporphinsystem" (Chlorine, Phäophorbide, Purpurine usw.) ausdehnen lassen. Wie weit jedoch dort ähnliche Verhältnisse bestehen, auf Grund deren man durch solche Analogieschlüsse auf die Feinstruktur schliessen kann, wird zur Zeit untersucht. Das bis jetzt vorliegende Material lässt auch hier schon, wenn auch noch nicht eindeutige, Zusammenhänge erkennen, für deren nähere Begründung erst noch weiteres experimentelles Material erforderlich ist[2]).

Dass die Absorptionsbanden der Porphyrine im Sichtbaren in erster Linie der Pyrromethenstruktur zuzuschreiben sind, geht nicht nur aus der viel stärkeren Beeinflussung der Lichtabsorption im Sicht-

---

[1]) Bezüglich der Darstellung dieser Körper siehe: Fischer, H. und Grassl, J., Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 1. Unter Umständen entsteht jedoch z. B. bei Anwesenheit des isocyclischen Ringes bei Monoximbildung kein reiner „Ätiotyp" mehr. Wir kommen darauf ausführlicher zurück. [2]) In Bande IV der Chlorine und Phäophorbide der a-Reihe kommt scheinbar der Einfluss der Carbonylgruppe des „Rhodotyps" zum Ausdruck. So ist sie bei den Phorbiden höher als bei den Chlorinen.

baren durch Substitutionen an β-Stellungen, gegenüber derjenigen im Ultraviolett[1]) hervor.

Von H. Fischer, H. Haberland und A. Müller[2]) wurde ein in dieser Richtung besonders interessanter Körper, das β, δ-Diimino-koproporphyrin II synthetisiert. Dieses Diiminoporphin ist genau so gebaut wie Koproporphyrin II, nur dass an Stelle von zwei Methingruppen (β und δ) (siehe Fig. 8, S. 429) entweder der 2-wertige Iminrest oder tertiärer Stickstoff getreten ist. Bezüglich der möglichen Formeln verweisen wir aus Gründen der Platzersparnis auf die Arbeit genannter Autoren[3]).

Die Absorptionskurve dieses β, δ-Diiminoporphyrins (Fig. 13) weist nun ausserordentlich weitgehende Ähnlichkeit mit dem zugrunde liegenden Koproporphyrin II im Sichtbaren auf. Das Maximum der Bande I ist um 3 mμ nach Blau, das der Bande II um 1 mμ und das der Bande III um 14 mμ, gegenüber den entsprechenden Absorptionsbanden des Koproporphyrin-II-tetramethylesters, nach Rot verschoben. Die kleine Bande Ia ist ebenfalls vorhanden und befindet sich bei beiden Porphyrinen an gleicher Stelle. Die molaren Extinktionskoeffizienten sind sehr stark voneinander verschieden, besonders die der Banden I und III (Fig. 13). Auffallend ist, dass die Bande IV vollkommen verkümmert ist; es befindet sich an deren Stelle nur mehr eine leichte Krümmung. Die typische Absorptionsbande der Porphyrine im Ultraviolett ist jedoch wieder vorhanden[4]).

Das Fluorescenzspektrum des β, δ-Diimino-korporphyrin-II-tetramethylesters[5]) zeigt noch grössere Ähnlichkeit mit dem des Koproporphyrin-II-tetramethylesters. Nur die Hauptbande II ist um 3 mμ und die Bande III um 1 mμ nach Rot verschoben; die anderen drei Banden befinden sich bei beiden Porphyrinen an der gleichen Stelle. Das Maximum des Hauptstreifens des Fluorescenzspektrums bei 626 mμ liegt ungefähr an der gleichen Stelle wie die Absorptionsbande im Rot bei 619 mμ, die Vorbande I bei 597 mμ ungefähr an gleicher Stelle der kleinen Absorptionsbande Ia bei 595 mμ, wie dies allgemein bei den normalen Porphyrinen der Fall ist[6]).

[1]) Wir werden demnächst darüber berichten. [2]) Fischer, H., Haberland, H. und Müller, A., Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 122. [3]) Loc. cit., S. 122, Fig. 1 und 2. [4]) Veröffentlichung darüber erfolgt demnächst. [5]) Stern, A. und Molvig, H., unveröffentlicht. Bandenmaxima: Bande I 597 mμ, Bande II 626 mμ, Bande III 655 mμ, Bande IV 691 mμ. Bezüglich des Fluorescenzspektrums des Koproporphyrin II siehe Stern, A. und Molvig, H., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38. [6]) Loc. cit.

Diese weitgehende Ähnlichkeit der Absorptionsspektren sowie der Fluorescenzspektren würde sehr für die Möglichkeit des Vorliegens einer Struktur ähnlich der des Porphyrinsystems mit tertiärem Stickstoff sprechen[1]). Bei Annahme der „Iminstruktur" wäre die Konjugation mit den beiden Pyrromethenen unterbrochen und damit ein

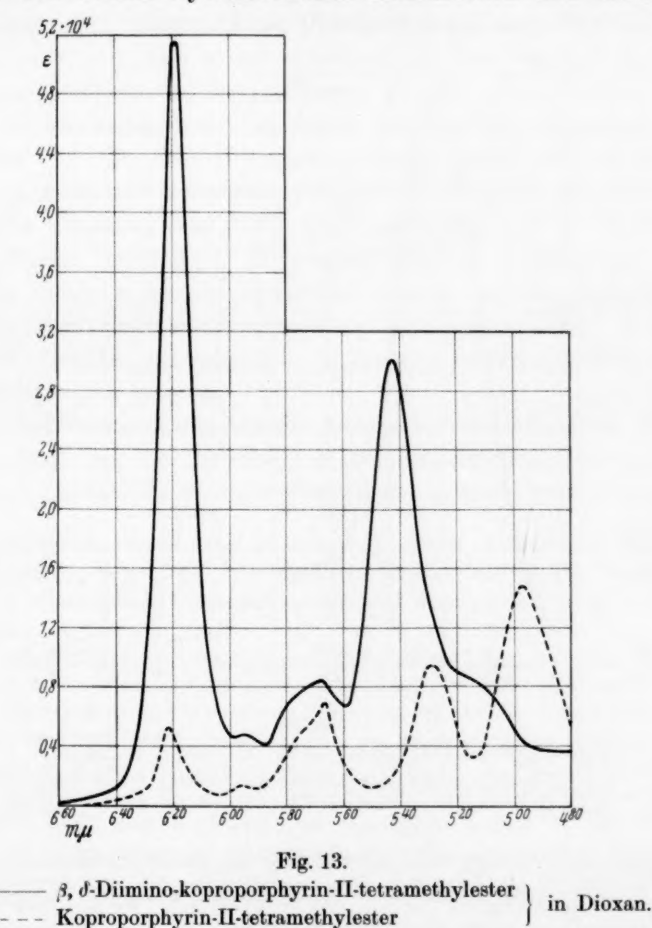


Fig. 13.
——— β, δ-Diimino-koproporphyrin-II-tetramethylester } in Dioxan.
- - - - Koproporphyrin-II-tetramethylester

Porphyrinspektrum schwer verständlich. Jedoch kann dies zunächst mittels der Absorptionsspektren im Sichtbaren nicht mit Sicherheit bestimmt werden[2]).

[1]) Siehe Fischer, H., Haberland, H. und Müller, A., loc. cit., S. 122, Fig. 2.

[2]) Weitere Untersuchungen sind im Gange, vor allem die Messung eines von H. Fischer und W. Friedrich (unveröffentlicht) dargestellten Schwefelporphyrins.

Sicher ist dadurch jedoch, gleichgültig welche von diesen beiden Strukturen dem β,δ-Diimino-koproporphyrin II zukommt, dass die Banden im Sichtbaren vor allem durch Auftreten der Pyrromethenstruktur im Porphyrin verursacht sind, da durch Substitution der im Ring gelegenen Kohlenstoffatome der β,δ-Methinbrücken durch Stickstoff die Absorption nur relativ wenig

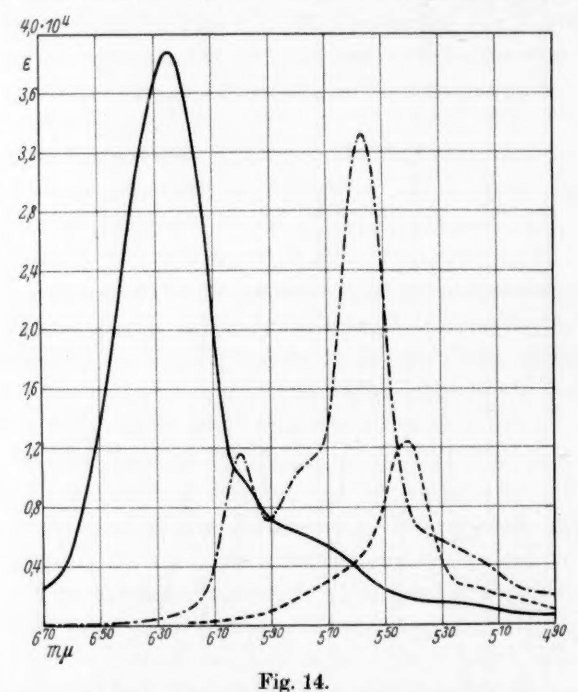


Fig. 14.

- - - - Koproporphyrin-II-tetramethylester (in 3 norm. Salzsäure)
——— β,δ-Diimino-koproporphyrin-II-tetramethylester } in 6 norm. wässeriger Salzsäure.
– – – – Porphin

verändert wird. Allgemein lässt sich ja so durch Ersetzen cyclostatischer Atome durch andere, also durch Abänderung des Molekülbaues, der Chromophor eines Moleküls ermitteln.

Damit ist weiterhin die von E. Clar und F. Haurowitz[1]) vorgeschlagene „Biradikalform" für Porphyrine ausgeschlossen. Es bestehen auf Grund der Absorptionsmessungen keinerlei Anhaltspunkte zur Annahme einer derartigen Form[2]).

[1]) Clar, E. und Haurowitz, F., Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 331; **68** (1935) 1795. [2]) Dass die von E. Clar und F. Haurowitz (loc. cit.) aus den

In wässeriger Salzsäure besitzt der β, δ-Diimino-koproporphyrin-II-tetramethylester nur eine einzige breite Bande, interessanterweise wie das unsubstituierte Porphin (Fig. 14), die verhältnismässig hoch ist und deren Maximum bei 625 mμ liegt (Tabelle 3).

Wir haben ferner die Lichtabsorption des Rhodin-g_3-monomethylesters gemessen. Dieser Körper ist genau gebaut wie Rhodin-g_5-dimethylester, nur dass in 6-Stellung die Carbomethoxygruppe entfernt, diese Stellung also unsubstituiert ist. Die Absorptionskurve ist in Fig. 15 wiedergegeben. Gegenüber der des Rhodin-g_5-dimethylesters hat sich die Absorptionskurve durch Entfernung der Carbomethoxygruppe, wie zu erwarten, stärker verändert (Blauverschiebung) als die des Rhodin-g_7-trimethylesters[1]) gegenüber der des Rhodin-g_5-dimethylesters. Jedoch hat sie ausgesprochenen „Rhodintyp".

Zum Schlusse wurde noch die Absorption des [2-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylesters gemessen. Dieser Ester ist mit dem bereits untersuchten [4-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylesters isomer.

Der Unterschied zwischen der Absorptionskurve und den Absorptionsmaxima des [4-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylesters und denen des Desoxyphylloerythrin-monomethylesters ist sehr

---

Absorptionsspektren abgeleiteten „Gesetzmässigkeiten", die eine „Diradikalische Form" begründen sollen, die Folge einer physikalisch sinnwidrigen Darstellungsweise sind, wurde von H. Conrad-Billroth (Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933) 639) festgestellt.

Die Schlussfolgerungen, die sich nach F. Haurowitz (Ber. dtsch. Ges. **68** (1935) 1795) aus dem Vergleich der Fluorescenz- mit den Absorptionsspektren von Komplexsalzen ergeben sollen, sind bereits von F. Haurowitz und W. Klemm (Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2313) für das *Ni*-Salz des Mesoporphyrins widerlegt.

Wir haben gezeigt (Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 38), dass die Fluorescenzspektren durchaus nicht immer den Absorptionsspektren entsprechen und dass die Verhältnisse hier komplizierter sind. Aus dem Vergleich dieser beiden Arten von Spektren ergibt sich keinerlei Anhaltspunkt für eine „Diradikalische Form".

Die Anwendung von Ionenradien (nach Goldschmidt) in der Arbeit von F. Haurowitz (loc. cit.) auf Porphyrinkomplexsalze ist unzulässig. Wie die Absorptionskurven in genannter Arbeit zeigen, enthielten die Komplexsalze noch freie Porphyrine. Derartige physikalisch-chemische Messungen, auf die so weitgehende Aussagen begründet sind, haben nur dann einen Sinn, wenn die dazu verwendeten Substanzen im höchsten Grade rein und definiert sind (absolut halogenfrei usw.). Deshalb ist auch gerade Hämatoporphyrin für solche Messungen das ungeeignetste, weil am schwersten rein zu erhaltende Porphyrin, das ausserdem sehr leicht sekundäre Veränderungen erfährt.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 333, Fig. 6.

gering[1]). Die entsprechenden Maxima des [4-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylesters sind gegenüber denen des zugrunde liegenden Desoxyphylloerythrin-monomethylesters entweder gering nach Blau oder überhaupt nicht verschoben.

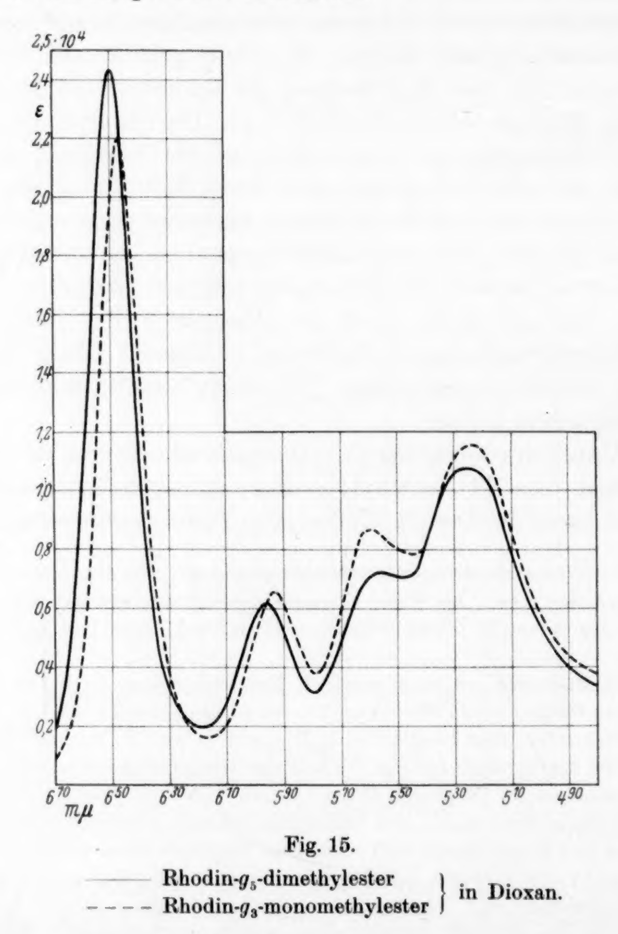


Fig. 15.

—— Rhodin-g_5-dimethylester } in Dioxan.
– – – – Rhodin-g_3-monomethylester

Der Unterschied der Lage der Absorptionsmaxima des Desoxyphylloerythrin-monomethylesters von denen des [2-Desäthyl]-desoxyphylloerythrin-monomethylesters ist etwas grösser, die Bande I des ersteren ist gegenüber der entsprechenden des letzteren um 0·5 mμ,

[1]) Bei Bande II dieses Porphyrins in Tabelle 1 der III. Mitteilung, S. 324, Nr. 33, muss es heissen 616 mμ.

Bande II um 1·5 mμ und die kleine Bande Ia um 1 mμ nach Rot, Bande III um 1·5 mμ und Bande IV um 3 mμ nach Blau verschoben (Fig. 16).

Die Absorptionskurven der beiden isomeren Desäthyl-desoxyphylloerythrin-monomethylester untereinander betrachtet lassen ersehen, dass diese leicht auf spektroskopischem Wege unterscheidbar

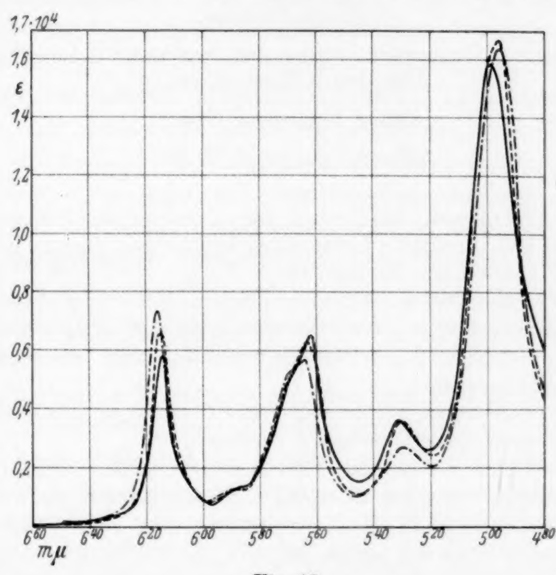


Fig. 16.

———	2-Desäthyl-desoxyphylloerythrin-monomethylester	in Dioxan.
– – – –	Desoxyphylloerythrin-monomethylester	
–·–·–	4-Desäthyl-desoxyphylloerythrin-monomethylester	

sind, die Bandenmaxima sind deutlich, jedoch relativ wenig verschieden; ebenso die molaren Extinktionskoeffizienten.

Besondere Regelmässigkeiten zwischen der Lage der Absorptionsmaxima dieser drei Porphyrine lassen sich nicht erkennen (Fig. 16).

Der Justus-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts möchten wir, für ein dem einen von uns (H. W.) gewährtes Stipendium, ergebenst danken.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel für anorganische Verbindungen. III[1]).

Dampfdruckmessungen.

Von

Martin Linhard.

(Aus dem Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal, Abteilung Kalilaboratorium.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 1. 36.)

Es wird ein Manometer beschrieben, das zu Absolut- und Differenzmessungen an verdünnten und gesättigten Lösungen in verflüssigten Gasen bis zu Drucken von mehreren Atmosphären geeignet ist.

Die Ammoniaktensionen der Lösungen von: *LiCl*, *NaCl*, NH_4Cl, *NaBr*, *KBr*, *RbBr*, *CsBr*, *AgBr*, NH_4Br, *NaJ*, *KJ*, *RbJ*, *CsJ*, *AgJ*, NH_4J, $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$ in flüssigem Ammoniak von 0° wurden von 0·2 norm. bis zur Sättigung gemessen.

Das Raman-Spektrum der Lösung von Silberjodid in flüssigem Ammoniak wurde aufgenommen (gemeinsam mit J. Goubeau).

Die untersuchten Salze sind in flüssigem Ammoniak weniger dissoziiert als in Wasser und zum Teil schon in mässigen Konzentrationen stark assoziiert.

Die Solvatation der Ionen, der Ionenaggregate der konzentrierten Lösungen und der Ionenaggregate des festen Kristalls (Ammoniakate) läuft weitgehend parallel. Die Solvatation steigt bei den untersuchten Alkali- und Ammoniumhalogeniden von den Chloriden zu den Jodiden und von den Caesium- zu den Natriumsalzen. In derselben Reihenfolge nimmt, sofern sie nicht durch Ammoniakatbildung gestört ist, die Löslichkeit zu. Sie ist in Salzreihen mit gemeinsamem Ion um so grösser, je höher die Solvatation und je kleiner die Gitterenergie des Salzes ist.

Bei den Erdalkalinitraten erreicht die Solvatation wegen der doppelten Ladung des Kations besonders hohe Beträge. Die Löslichkeit steigt ebenfalls mit fallendem Atomvolumen des Metalls. Die grösseren Dampfdruckerniedrigungen von Strontium- und Bariumnitrat in verdünnter Lösung sind wahrscheinlich durch die höhere Gitterenergie und nur wenig höhere Solvatation der leichteren Salze verursacht.

Dampfdrucke von Lösungen in flüssigem Ammoniak von 0°.

Die Ammoniaktensionen der Lösungen verschiedener Salze weisen ausserordentlich grosse Unterschiede auf. So beträgt der Lösungsmitteldampfdruck einer 77%igen Silberjodidlösung etwa das zehnfache

[1]) I. Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 185; II. **167** (1933) 87. Im folgenden mit I und II bezeichnet.

einer gleichkonzentrierten Lösung von Ammoniumjodid, ein Betrag, der bei Versuchen in grösserem Massstab von einschneidender Bedeutung für den Bau der Apparatur und die Arbeitsweise werden kann. Selbst bei chemisch so ähnlichen Salzen wie Ammoniumchlorid und Ammoniumjodid erreicht das Druckverhältnis gleich molarer Lösungen bei der Sättigungskonzentration des Ammoniumchlorids den Wert 1 : 2. Die Ammoniaktensionen der gesättigten Lösungen benötigten wir zur Berechnung der an den Löslichkeitswerten (I und II) anzubringenden Korrekturen. An die Präzision der Messungen war für diesen Zweck kein besonderer Anspruch zu stellen. Das charakteristische Verhalten der Lösungen verschiedener Salze liess es jedoch von Interesse erscheinen, die Versuche fehlerfrei auszuführen und auch die verdünnten Lösungen mit einzubeziehen, um aus dem vollständigen Verlauf der Dampfdruckkurven Einblick in den Lösungszustand der Salze zu gewinnen. Diese vollständigen Kurven erlauben ferner, nun umgekehrt aus dem Dampfdruck einer Lösung ihre Konzentration abzulesen, und geben eine Kontrolle für die früher bestimmten Löslichkeiten.

Tensimetrische Messungen an Lösungen in flüssigem Ammoniak, die meist Bestimmung von Molekulargewichten in sehr verdünnten Lösungen zum Ziele hatten, wurden ausgeführt von A. Joannis[1]) und von C. A. Kraus[2]) mit Alkalimetallen, von Kraus und Zeitfuchs[3]) mit $NaTe$, von A. Stock und E. Pohland[4]) mit B_2H_6, von H. Reihlen und K. Nestle[5]) an Dichloro-diammin-Platin und Inulin und von Schattenstein und Monossohn[6]) mit Traubenzucker, Chinhydron, Ammoniumchlorid und Ammoniumnitrat. Von den meisten dieser Autoren wurde ausserdem zur Kontrolle der Methode das Molekulargewicht des Harnstoffes auf dieselbe Art ermittelt. Ferner sind in diesem Zusammenhang zu erwähnen die tensimetrischen Untersuchungen von H. Foote[7]) und von S. Brinkley[8]) an Teilen des Systems $NH_4NO_3-NH_4SCN-NH_3-H_2O$, von F. Halla und

[1]) Joannis, A., C. R. Acad. Sci. Paris **115** (1892) 820. [2]) Kraus, C. A., J. Amer. chem. Soc. **30** (1908) 1197. [3]) Kraus und Zeitfuchs, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 2714. [4]) Stock, A. und Pohland, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925) 657. [5]) Reihlen, H. und Nestle, K., Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1159. Liebigs Ann. Chem. **447** (1926) 221. [6]) Schattenstein, J. A. und Monossohn, Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 147. [7]) Foote, H. und Hunter, M., J. Amer. chem. Soc. **42** (1920) 69. Foote, H. und Brinkley, S., J. Amer. chem. Soc. **43** (1921) 1018. [8]) Brinkley, S., J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1210.

H. HIRSCHKO[1]) am System $NH_4NO_3-NH_3$, von C. und L. SCHEFFLAN und MACCROSKI[2]) am System NH_3-H_2S, von E. JÄNECKE[3]) am System $CO_2-H_2O-NH_3$, sowie von ABE und HARA[4]) und von ABE, SATO und HARA[5]) am System $NaCl-NH_3$ und NH_4Cl-NH_3. Veröffentlichungen von F. FRIEDRICHS[6]) über Dampfdruckmessungen an ammoniakalischen Lösungen vieler Salze enthalten leider nur qualitative Angaben.

Flüssiges Ammoniak von 0° übt einen Druck von 4·2 Atm. aus. Die kleinen Dampfdruckerniedrigungen verdünnter Lösungen lassen sich bei so hohem Gesamtdruck naturgemäss am genauesten nach der Differenzmethode ermitteln. Andererseits kommt einer gesättigten Ammoniumjodidlösung nur ein Dampfdruck von 269 mm zu, der wiederum günstiger der direkten Beobachtung zugänglich ist. Um nun alle in Betracht kommenden Dampfdrucke von einigen 100 mm bis zu 3·2 m *Hg* mit demselben Manometer messen zu können, wurde dieses so gebaut, dass es sowohl offen, wie auch als Differentialmanometer zu gebrauchen war. Der grösste gemessene Abstand der beiden Quecksilberkuppen von 1445 mm liess sich bequem noch auf 1 mm genau ablesen, was entsprechend der Genauigkeit der Analysen vollkommen ausreicht.

Apparatur.

Das Differentialmanometer besteht ganz aus Glas und ist in seinen wichtigsten Teilen in Fig. 1 dargestellt. Die Manometerschenkel von 8 mm lichter Weite und 160 cm Länge sind über die beiden Dreiweghähne D_1 und D_2 und zwei Schliffe mit den Ammoniakgefässen *A* und *L* verbunden. Diese fassen 8 cm³ und tragen eine Kubikzentimeterteilung. Um sicheren und möglichst raschen Temperaturausgleich zwischen Ammoniak und Kältebad zu gewährleisten und die Wärmezufuhr aus der Luft durch die herausragenden Verbindungsstücke auf ein Mindestmass zu beschränken, beträgt ihre Wandstärke nur 0·5 mm. Für Drucke von 4 bis 5 Atm. erwies sich dies als vollauf genügend, und es konnten sämtliche Bestimmungen mit dem gleichen Gefässpaar ausgeführt werden. Die Glasfeder und ein Motor mit Exzenterhebel gestatten das Lösungsgefäss *L* in kreisende Bewegung zu versetzen. Der Schliff *r* vermittelt den Anschluss an die Ammoniakreinigungsapparatur (I) und zwar an die Stelle, die bei den Löslichkeitsbestimmungen das Schüttelgefäss trägt. Alle Hähne und Schliffe werden mit der früher

---

[1]) HALLA, F. und HIRSCHKO, H., Z. anorg. allg. Chem. **127** (1923) 137. [2]) SCHEFFLAN, L. u. MACCROSKI, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 193. [3]) JÄNECKE, E., Z. Elektrochem. **35** (1929) 716; **36** (1930) 645; **38** (1932) 9. [4]) ABE und HARA, J. Soc. chem. Ind. Japan **36** (1933) 557 B. [5]) ABE, SATO und HARA, Japanischer Sonderdruck. [6]) FRIEDRICHS, F., Z. anorg. allg. Chem. **84** (1913) 373; **116** (1921) 141.

beschriebenen Kautschuk-Paraffinmischung gefettet und gegen Herausdrücken durch Verschraubungen bzw. Stahlfedern gesichert. Zur Dampfdruckbestimmung gesättigter Lösungen von nichtfeuchtigkeitsempfindlichen Salzen wird an Stelle des gezeichneten ein Lösungsgefäss ohne Hahn verwendet.

Die Ablesung der Niveaudifferenz der beiden Menisken geschieht mittels eines Kathetometers mit Messingsäule von 1 m Länge. Grössere Differenzen werden mit Hilfe von aufgeklebtem Millimeterpapier abgelesen und ihre wahre Länge durch Ausmessen eines Teiles mit dem Kathetometer und Extrapolation ermittelt.

Als Kryostat dient ein grosses versilbertes Dewar-Gefäss mit dünnem Brei aus destilliertem Wasser und fein zerstossenem Eis. Es ist so weit gewählt, dass die Ammoniakgefässe auch in ihrem grössten gegenseitigen Abstand der Wandung sich nicht mehr als 3 cm nähern. Bewirkt schon das Schütteln des Lösungsgefässes genügende Rührung des Kryostateninhaltes, so wird doch noch von Zeit zu Zeit

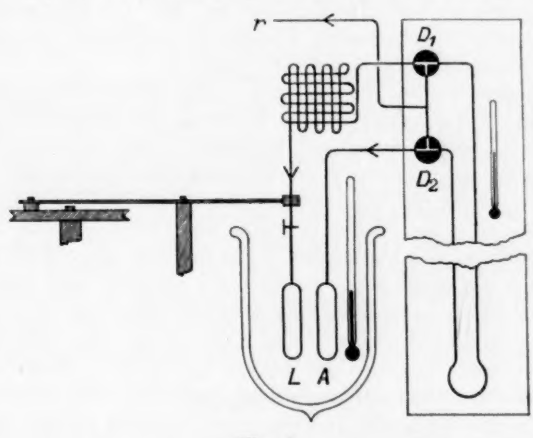


Fig. 1.

mit einem eigenen Rührer von Hand aus gründlich durchgemischt. Die Temperatur wurde ständig mittels eines in $^1/_{10}$ Grade geteilten Normalthermometers kontrolliert.

Das verwendete Ammoniak und die Salze waren die gleichen wie bei den Löslichkeitsbestimmungen mit Ausnahme einiger Rubidium- und Caesiumsalze, die von der „Salz- und Chemikaliengesellschaft m. b. H. Magdeburg" stammen und als „chemisch rein" bezeichnet sind. Als Manometerflüssigkeit diente Quecksilber z. A., das zur Sicherheit nochmal im Vakuum destilliert worden war.

Dampfdruckmessung.

Anwesenheit von Fremdgasen im Ammoniak würde, besonders im offenen Manometer, Fehler verursachen. Auf ihre restlose Entfernung war daher grösste Sorgfalt zu verwenden. Zu diesem Zweck wurde die Reinigungsapparatur und das Manometer zunächst mehrmals hintereinander mit Ammoniak gefüllt und wieder evakuiert. Hierauf kondensierte man bei abgeschlossenem Manometer in dem Gefäss *K* der Reinigungsapparatur (I) einen grösseren Ammoniakvorrat über einem

Stückchen Natrium und liess nach halbstündigem Stehen hiervon wieder die Hälfte durch das Überdruckmanometer (M) absieden. Mit dem Dampf der auf etwa $-30°$ gehaltenen Natrium-Ammoniaklösung wurde jetzt abermals das Manometer abwechselnd gefüllt und evakuiert.

Bei manchen Salzen, die schon bei Zimmertemperatur Ammoniak aufnehmen, dieses beim folgenden Evakuieren wieder abgeben und hierbei leicht stäuben wie z. B. $Ca(NO_3)_2$ und AgJ, wurde zur Umgehung dieser Fehlerquelle entweder das Salz im Wasserbad erwärmt oder mit Ammoniak von entsprechend niederem Druck ausgespült. Sollten trotz der getroffenen Vorsichtsmassregeln beim Einfüllen der Salze Spuren von Feuchtigkeit in die Apparatur gelangt sein, so müssten sie bei dieser Behandlung ebenfalls entfernt werden[1]).

Nun konnte mittels Alkohol—Kohlensäure-Kältemischung die gewünschte Ammoniakmenge in die beiden Manometergefässe kondensiert werden. Man trennt dann durch Drehen der zwei Dreiweghähne um 180° die Manometerräume, spült den Gefässen äusserlich anhaftenden Alkohol mit mehrmals erneuertem Eiswasser ab und setzt schliesslich den Kryostaten darunter.

Zur Herstellung verdünnter Lösungen ist die Verflüssigung passender Ammoniakmengen ohne weiteres möglich. Die Bereitung von wenigen Kubikzentimetern hochkonzentrierter Lösungen dagegen, besonders solcher, deren Zusammensetzung nahe der Sättigung liegt, ist häufig mit Schwierigkeiten verbunden. Gerade dieser Bereich ist aber wegen der hiermit möglichen Kontrolle der Löslichkeitsbestimmungen und des bei einigen Salzen in diesem Gebiet beobachteten Wendepunktes der Dampfdruckkurve von besonderem Interesse. Man umgeht die Schwierigkeit, indem man zunächst etwas mehr Ammoniak kondensiert und nach der Lösung des Salzes soviel davon unter lebhaftem Schütteln durch den Dreiweghahn in die evakuierte Reinigungsapparatur absieden lässt, bis sich der gewünschte Dampfdruck eingestellt hat. Aufsieden der Lösung ist hierbei tunlichst zu vermeiden. Kristallisiert trotzdem oberhalb des Flüssigkeitsspiegels etwas Salz an der Gefässwand, so kann es durch stärkere Kühlung heruntergespült werden. Zur Verfolgung dieses Vorganges, wie überhaupt zur Beobachtung der Lösung und eventueller Ammoniakatbildung erwies sich die Glasapparatur gegenüber einer solchen aus Metall besonders vorteilhaft.

Soll das Manometer offen zur direkten Dampfdruckmessung verwendet werden, so entfällt das Ammoniakgefäss A, und der Dreiweghahn D_2 verbindet bei entsprechender Drehung nach der Ammoniakkondensation den linken Manometerschenkel mit der Atmosphäre. Beim Anwärmen auf 0° ist jedoch darauf zu achten, dass sich hierbei die Lösung unter beständigem Schütteln soweit sättigt, ihr Dampfdruck also entsprechend klein bleibt, dass das Quecksilber nicht aus dem Manometer herausgedrückt wird.

Einwägen der Substanz und Analyse der Lösung.

Den Konzentrationen der gesättigten Lösungen wurden die bei den Löslichkeitsbestimmungen (I und II) gefundenen Zahlen zugrunde gelegt.

---

[1]) Entwässerung von Hydraten mit flüssigem oder gasförmigem Ammoniak. Biltz, W., Z. Elektrochem. **33** (1927) 491. Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 273, 292. Menzel, H. und Sieg, L., Z. Elektrochem. **38** (1932) 293.

Die Zusammensetzung der verdünnten Lösungen ergab sich aus der Einwaage einer bestimmten Salzmenge und der Bestimmung des Ammoniaks nach der Messung. Das Einwägen sei hier für hygroskopische Substanzen kurz beschrieben. Das peinlichst gereinigte und getrocknete Lösungsgefäss *L* wird mit nicht gefettetem Hahn und Schliff und einem Reservehahnkücken zunächst leer gewogen. Hierauf füllt man die schon vorher grob abgewogene, fein gepulverte und scharf getrocknete Salzprobe noch warm ein und bedient sich hierzu eines Wägeglases, das statt des Stopfens einen aufgeschliffenen Trichter mit dünnem durch die Hahnbohrung reichenden Trichter trägt. Man schliesst den Hahn, wägt nach dem Erkalten abermals und ersetzt jetzt das Hahnkücken durch ein gefettetes. Da dieses Auswechseln nur den Bruchteil einer Sekunde beansprucht, ist das Eindringen merklicher Mengen Feuchtigkeit nicht zu befürchten.

Das Ammoniak wird ähnlich wie bei den Löslichkeitsbestimmungen durch Auffangen in gewogener Schwefelsäure bestimmt. Da auch hier für die Gasphase zu korrigieren ist, verfährt man in folgender Weise. Nach Beendigung der Messung, noch in dem Kältebad von 0°, schliesst man den Hahn des Lösungsgefässes, kühlt mit Alkohol-Kohlensäure und verbindet das Lösegefäss mittels eines kapillaren Schliffrohres mit der eisgekühlten Schwefelsäurevorlage (1 : 1), deren freies Ende ein Bunsenventil gegen die Atmosphäre abschliesst. Wie bei den Löslichkeitsversuchen wird schliesslich das auskristallisierte Salz erwärmt und der dann noch in den Kristallen eingeschlossene bzw. gasförmige Ammoniakrest im Lösegefäss selbst mit Schwefelsäure und Methylrot titriert. Die Menge des bei der Druckmessung als Gas vorhandenen und jetzt mitbestimmten Ammoniaks ergibt sich aus dem direkt ablesbaren Volumen und der aus der Druckmessung berechenbaren Dichte. Sie ist vom gefundenen Gesamtammoniak abzuziehen. Das Anbringen des Hahnes bringt unter anderem den Vorteil mit sich, dass die Menge dieses gasförmigen Ammoniaks sehr klein wird und der gesamte Gasraum die gleiche Temperatur von 0° hat.

Messgenauigkeit.

Der Dampfdruck des flüssigen Ammoniaks steigt bei 0° um etwa 120 mm pro Grad. Der geringste Temperaturunterschied zwischen den beiden Ammoniakgefässen, von denen ja nur das eine geschüttelt wurde, musste demnach deutlich in Erscheinung treten. Dass es jedoch in unserer Anordnung bei genügender Rührgeschwindigkeit nicht zur Ausbildung merklicher Temperaturdifferenzen kommt, beweisen einige Versuche, bei denen in beide Ammoniakgefässe *A* und *L* gleiche oder verschiedene Ammoniakmengen destilliert wurden. Nach eingetretenem Temperatur- und Dampfdruckgleichgewicht betrug die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen höchstens 0·1 mm (entsprechend 0·001°). Beschickung des Löslichkeitsgefässes mit einem in flüssigem Ammoniak unlöslichen Salz wie Natriumsulfat, bewirkte keine Erhöhung dieses Unterschiedes.

Messungen an ungesättigten Lösungen führten ebenfalls kurz nach beendeter Auflösung zu konstanten Einstellungen, die im Laufe

1 Stunde maximal um 0·1 bis 0·2 mm schwankten, aber, bei dichter Apparatur, nie einen Gang zeigten. Trotzdem wurde stets nach erreichter Gleichgewichtseinstellung 1 Stunde beobachtet und aus den eventuell auftretenden Abweichungen das Mittel genommen, wobei selbstverständlich Änderungen der Raumtemperatur und, beim Arbeiten mit dem offenen Manometer, solche des Barometerstandes zu berücksichtigen waren.

Bei gesättigten Lösungen beanspruchte die Erreichung der Konstanz naturgemäss, je nach Art der untersuchten Salze, längere Zeit, häufig mehrere Stunden. Stets wurde das Gleichgewicht sowohl von der verdünnten wie von der übersättigten Lösung her erreicht und zu diesem Zweck die Lösung einige Zeit 5° bis 10° unter bzw. über 0° geschüttelt. Das Resultat wurde erst als endgültig angesehen, wenn in beiden Fällen während 1 Stunde keine Änderung des Quecksilberstandes zu beobachten war. Es empfiehlt sich, zuerst von der übersättigten Lösung auszugehen, da man dann beim Einbringen in 0° unter lebhaftem Schütteln meist ein feines Geschwebe von Kristallflitterchen erhält, das sich einer raschen Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes von beiden Seiten her als sehr förderlich erweist. In der Regel wurden von jedem Salz zwei Messungen mit getrennten Einwaagen ausgeführt und zwar einmal mit viel und einmal mit wenig Bodenkörper. Lösliche Verunreinigungen der Salze müssten sich hierbei durch einen Dampfdruckunterschied anzeigen. Die Differenz zwischen solchen zwei Messungen betrug nie mehr als 0·5 mm bei kleineren und höchstens 1 mm bei sehr grossen Erniedrigungen. Die kleinsten gemessenen Erniedrigungen betragen etwa 10 mm *Hg*, entsprechend molaren Konzentrationen[1]) von 0·1 bis 0·2. Die exakte Ermittlung wesentlich geringerer Erniedrigungen, welche die in diesem Gebiet sehr klein werdenden individuellen Unterschiede der einzelnen Salzlösungen noch scharf zum Ausdruck bringen, würde eine Verfeinerung der Apparatur und Arbeitsweise erfordern.

Sämtliche Manometer- und Barometerablesungen wurden auf 0° reduziert.

Zur Umrechnung gemessener Dampfdruckerniedrigungen auf den Dampfdruck der Lösung und umgekehrt benutzten wir als Dampfdruck des reinen Ammoniaks bei 0° C den Wert 3220·9 mm *Hg*[2]).

---

[1]) Unter „molarer Konzentration“ wird hier und im folgenden stets die Konzentration in Mol Salz pro 1000 g (= 58·72 Mol) Ammoniak verstanden. [2]) Wert des Bur. of Stand.; Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. II. S. 1345.

Beim Übergang von Differenzmessungen zu Absolutmessungen bei entsprechender Konzentration der Lösungen machte sich nie eine Unstimmigkeit geltend, die auf einen Fehler dieser Zahl oder unserer Arbeitsweise hätte schliessen lassen.

Resultate.

Die folgenden Tabellen enthalten in der ersten Spalte die molare Konzentration der untersuchten Lösung, in der zweiten die Dampfdruckerniedrigung und in der dritten den Dampfdruck der Lösung. Ein Stern bei den Zahlen der dritten Spalte bedeutet, dass diese Werte direkt im offenen Manometer gemessen und die Erniedrigungen aus ihnen berechnet wurden.

Tabelle 1.

1. Lithiumchlorid.

n	Δp	p
0·342	17·2	3204
0·342	17·1	3204

2. Natriumchlorid.

n	Δp	p
0·178	10·5	3210
1·071	51·0	3170
1·378	65·2	3156
1·865	87·8	3133
2·20	103·2	3118
2·20	103·2	3118

3. Ammoniumchlorid.

n	Δp	p
0·294	14·6	3206
0·505	22·4	3199
1·135	42·5	3178
1·706	58·6	3162
3·721	115·4	3106
5·670	187·6	3033
8·596	359·2	2862
9·956	470·8	2750
11·70	655·4	2566
12·42	749·8	2471
12·42	750·0	2471

4. Natriumbromid.

n	Δp	p
0·311	18·0	3203
0·892	48·0	3173
1·642	90·3	3131
1·920	106·8	3114
3·602	233·9	2987
5·013	385·5	2835
6·21	560·1	2661
6·21	560·3	2661

5. Kaliumbromid.

n	Δp	p
0·210	12·4	3209
0·582	31·4	3190
1·097	57·5	3163
1·558	81·8	3139
1·962	104·4	3117
2·26	121·2	3100
2·26	121·6	3099

6. Rubidiumbromid.

n	Δp	p
0·237	13·5	3207
0·530	27·7	3193
0·979	47·7	3173
1·35	61·9	3159
1·35	61·8	3159

7. Caesiumbromid.

n	Δp	p
0·215	11·2	3210
0·215	11·2	3210

8. Silberbromid.

n	Δp	p
0·128	6·9	3214
0·128	6·7	3214

Tabelle 1 (Fortsetzung).

9. Ammoniumbromid.

n	Δp	*p*
0·217	12·7	3208
0·655	33·9	3187
1·301	63·9	3157
3·265	170·8	3050
5·277	322·1	2899
6·311	423·4	2798
9·956	939·9	2281
11·40	1185	2036
13·70	1584	1637*
14·08	1662	1559*
14·08	1662	1559*

10. Natriumjodid.

n	Δp	*p*
0·174	11·5	3209
0·655	40·4	3181
1·038	59·9	3161
1·833	123·0	3098
3·426	282·7	2938
5·657	647·4	2574
7·030	977·6	2243
8·324	1352	1869*
8·80	1539	1682*
8·80	1538	1683*

11. Kaliumjodid.

n	Δp	*p*
0·242	15·2	3206
0·469	29·1	3192
1·014	63·2	3158
1·711	116·4	3105
2·674	205·5	3015
2·992	239·9	2981
4·543	445·4	2776
5·680	636·4	2585
6·962	889·2	2332
9·196	1366·4	1855
10·24	1579	1642*
11·09	1747	1474*
11·09	1747	1474*

12. Rubidiumjodid.

n	Δp	*p*
0·174	11·2	3210
0·407	24·8	3196
0·901	54·5	3166
1·801	117·2	3104
2·792	201·8	3019
4·404	380·8	2840
6·649	707·9	2513
7·759	894·9	2326
9·139	1123·5	2097
9·589	1196·3	2025
10·08	1269·4	1952

13. Caesiumjodid.

n	Δp	*p*
0·185	11·4	3210
0·616	34·5	3186
0·941	51·8	3169
1·478	81·6	3139
2·349	136·4	3085
4·382	299·2	2922
5·342	393·4	2828
5·84	448·2	2773

14. Silberjodid.

n	Δp	*p*
0·274	11·0	3210
0·542	19·1	3202
0·921	29·1	3192
2·066	56·9	3164
3·313	86·3	3135
4·646	119·5	3101
7·748	222·4	2999
10·04	318·3	2903
15·68	619·3	2602
19·43	847·9	2373
21·49	979·2	2242
22·61	1055	2166
22·61	1056	2165

15. Ammoniumjodid.

n	Δp	*p*
0·204	13·2	3208
0·405	25·2	3196
0·877	54·4	3167
1·829	122·9	3098
2·698	200·5	3020
4·499	416·9	2804
6·278	711·8	2509
7·754	1004·2	2217
10·37	1589	1632*
13·88	2265	956·0*
15·52	2492	729·0*
17·68	2700	521·4*
18·49	2756	465·3*
23·08	2952	268·9*
23·08	2952	268·6*

Tabelle 1 (Fortsetzung).

16. Natriumnitrat.

n	Δp	p
0·188	11·3	3210
0·400	22·6	3198
0·778	42·0	3179
1·599	86·9	3134
3·067	184·7	3036
5·064	368·0	2853
7·156	622·1	2599
9·599	958·7	2262
11·96	1272	1949
13·34	1439	1782
14·35	1546	1675
14·43	1555	1666*
15·00	1616	1605*
15·00	1616	1605*

17. Kaliumnitrat.

n	Δp	p
0·224	12·4	3209
0·626	29·6	3191
1·04	46·0	3175
1·04	46·0	3175

18. Calciumnitrat.

n	Δp	p
0·143	6·8	3214
0·405	13·9	3207
0·604	17·8	3203
1·480	38·1	3183
2·254	77·2	3144
2·962	161·3	3060
3·633	292·6	2928
4·335	525·2	2696
4·780	704·8	2516
5·01	823·5	2397
5·01	823·5	2397

19. Strontiumnitrat.

n	Δp	p
0·367	13·7	3207
0·664	20·3	3201
0·939	26·1	3195
1·530	42·8	3178
1·736	50·7	3170
1·91	59·3	3162
1·91	58·8	3162

20. Bariumnitrat.

n	Δp	p
0·288	12·6	3208
0·566	20·1	3201
0·833	27·5	3193
0·833	27·5	3193

Vergleich mit anderen Messungen.

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Vergleich unserer Messungen an Ammoniumchlorid und Natriumchlorid mit den entsprechenden Zahlen von ABE und HARA und ABE, SATO und HARA.

Tabelle 2.

	Mol. Salz 1000 g NH_3	NH_4Cl				$NaCl$
		4·116	7·195	10·94	Ges. Lösung	Ges. Lösung
ABE, HARA . . .	p	3096	2962	2581	2469	3117
LINHARD	p	3093	2960	2655	2471	3118

Die Differenzen betragen mit Ausnahme des dritten Wertes, dem ein Irrtum zugrunde liegen dürfte, 1 bis 3 mm Hg.

Die Dampfdruckkurven.

In den folgenden Fig. 2 bis 8 ist auf der Ordinate die Dampfdruckerniedrigung in cm *Hg* gegen die Konzentration der Lösung in Mol Salz pro 1000 g Ammoniak aufgetragen. In Fig. 2, 4 und 7 beträgt der Ordinatenmasstab das zehnfache, der Abszissenmasstab das fünffache der übrigen Figuren. Die durch Ringe gekennzeichneten Messpunkte sind der besseren Übersicht halber meist nur im Gebiet höherer Konzentrationen eingetragen. Aber auch bei den grössten gemessenen Verdünnungen gehen die idealsten Kurven durch die Messpunkte.

Die gestrichelte Kurve ist nach den Raoultschen Gesetz für die Dampfdruckerniedrigung verdünnter Lösungen berechnet,

$$\Delta p = p_0 \frac{n}{n + N},$$

worin $p_0 = 3221$ mm *Hg* den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei 0°, $N = 58{\cdot}72$ die Anzahl der Mole Ammoniak und n die Anzahl der Mole des gelösten Salzes bedeuten. Punkte oberhalb der Kurve geben ein gegenüber dem normalen kleineres, darunter liegende Punkte ein grösseres Molekulargewicht. Die gestrichelte Kurve kann ausserdem als Bezugslinie beim Vergleich verschiedener Figuren dienen.

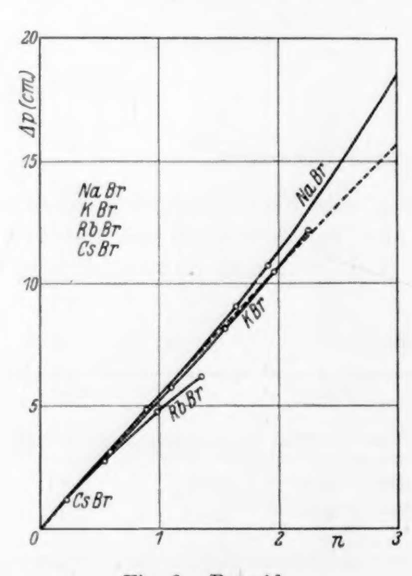


Fig. 2. Bromide.

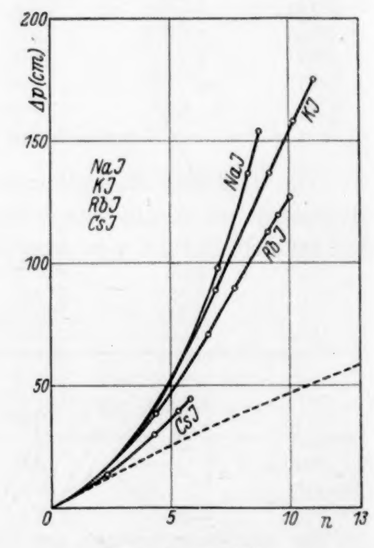


Fig. 3. Jodide.

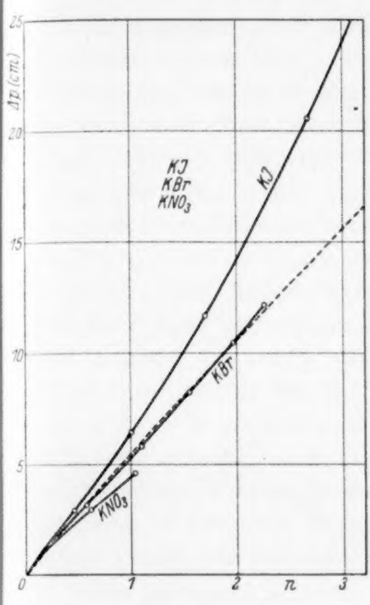


Fig. 4. Kaliumsalze.

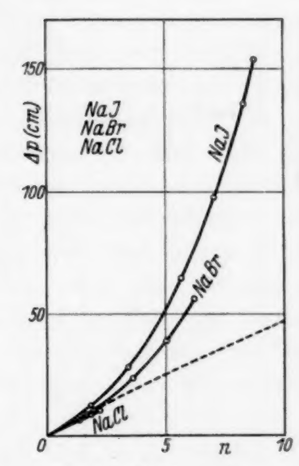
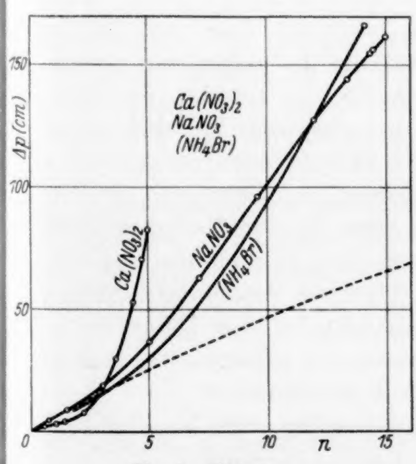


Fig. 5. Natriumsalze.



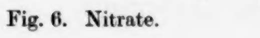


Fig. 6. Nitrate.

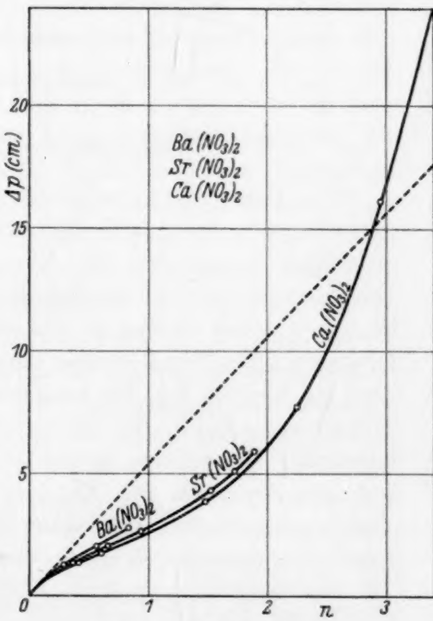


Fig. 7. Erdalkalinitrate.

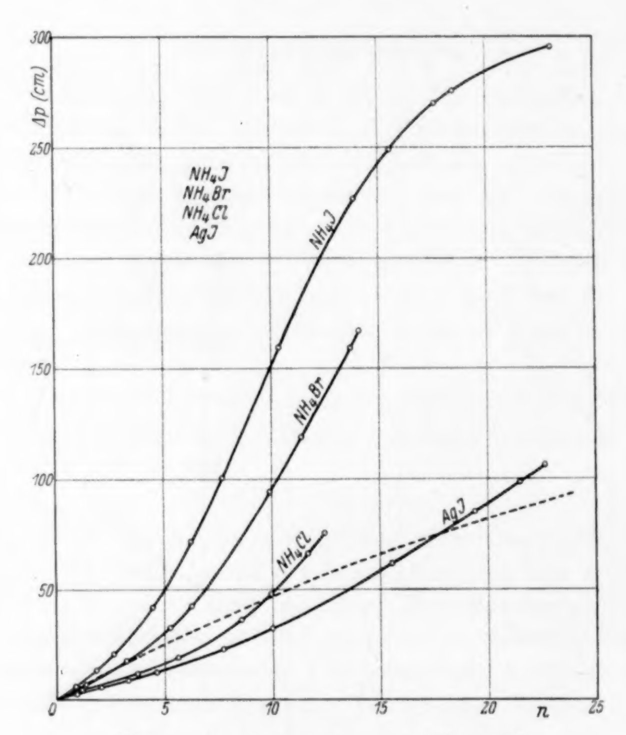


Fig. 8. Ammoniumsalze und Silberjodid.

Diskussion der Dampfdruckkurven.

Die Diagramme lassen zunächst erkennen, dass der Einfluss der einzelnen Salze auf die Aktivität des Lösungsmittels ausserordentlich verschieden ist. Eine Tatsache ist eindeutig abzulesen: Die Kurven von binären Salzen mit gemeinsamem Ion sind um so länger, je höher sie liegen. Die relative Dampfdruckerniedrigung der Lösung solcher Salze ist also um so grösser, je leichter sich ein Salz löst, sie nimmt, wie die Löslichkeit, beim gleichen Kation zu vom Chlorid zum Jodid, bei gleichem Anion vom Caesiumsalz zum Natriumsalz. Die bei den Löslichkeiten (II) durch Ammoniakatbildung bedingte Anomalie des Natriumjodids tritt bei den Dampfdruckerniedrigungen nicht auf. Seine Depression ist, wie erwartet, in konzentrierter Lösung grösser als die des Kaliumjodids.

Die ternären Erdalkalinitrate zeigen dagegen ein inverses Verhalten. Die kürzeren Kurven liegen über den längeren.

Zu Aussagen über das osmotische Verhalten sehr verdünnter Lösungen reichen unsere Messungen nicht aus. Im Gebiet der niedrigsten gemessenen Konzentrationen von etwa 0·2 norm. liegen die Kurven der binären Salze fast alle über der nach dem RAOULTschen Gesetz für die normalen Molekulargewichte berechneten, aber sie scharen sich nur wenig darüber und liegen weit unter der für vollständige Dissoziation berechneten. Vergleicht man damit die Dampfdrucke der wässerigen Lösungen der Alkalihalogenide, die von J. PEARCE und A. NELSON[1]) bestimmt wurden, so zeigt sich, dass sich auch diese in konzentrierten Lösungen weit auseinanderstrebenden Kurven in verdünnter Lösung eng zusammendrängen, aber dicht unter der für das halbe Molekulargewicht berechneten Kurve, wie es für sehr weitgehende oder vollständige, aber nach der neueren elektrostatischen Theorie der starken Elektrolyte nicht voll zur Geltung kommende Dissoziation zu erwarten ist. Die untersuchten Salze sind also in flüssigem Ammoniak viel weniger dissoziiert als in gleich konzentrierten wässerigen Lösungen.

Die geringere Dissoziation der Alkalisalze in Ammoniak gibt sich auch in dem elektrischen Verhalten solcher Lösungen zu erkennen, das vor allem von E. C. FRANKLIN[2]) und von C. A. KRAUS[3]) und einer Reihe von Mitarbeitern und in neuerer Zeit auch von anderen Forschern[4]) studiert wurde. Diese Lösungen sind zwar gute Leiter, aber die hohe Leitfähigkeit ist zum Teil durch die gegenüber Wasser viel geringere Viscosität des flüssigen Ammoniaks hervorgerufen, die die Ionenbeweglichkeit auf das zwei- bis dreifache erhöht. Die Grenzleitfähigkeit wird dagegen erst in 10- bis 100mal stärkeren Verdünnungen erreicht als in Wasser. Dass die gewöhnlich als typisch starke Elektrolyte betrachteten anorganischen Salze in flüssigem Ammoniak viel schwächere Elektrolyte sind, als manche anderen Salze, konnten KRAUS und KAHLER[5]) in neueren Arbeiten zeigen. Die Grenzleitfähigkeit des Natriumbromats liegt wegen des kleineren Bromations viel höher als die des Natrium-triphenyl-stannids, $NaSn(C_6H_5)_3$. In Konzentrationen über 0·01 norm. leitet das Bromat

[1]) PEARCE, J. und NELSON, A., J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 3544. [2]) FRANKLIN und KRAUS, Amer. chem. J. **23** (1899) 277; **24** (1900) 83. J. Amer. chem. Soc. **27** (1905) 191. FRANKLIN, E., Z. physik. Chem. **69** (1909) 272. [3]) KRAUS und BRAY, J. Amer. chem. Soc. **35** (1909) 1315. [4]) MONOSSON, A. und PLESKOW, W., Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 176. [5]) KRAUS und KAHLER, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3537.

aber wesentlich schlechter als das Stannid, dessen Dissoziationskonstante etwa das vierfache von der des Natriumbromats beträgt. Auch die von K. FREDENHAGEN[1]) aus Leitfähigkeitsdaten berechneten und selbst bei so wenig löslichen Salzen wie Kaliumchlorid und Silberchlorid nur etwa 30% der wahren Werte[2]) betragenden Löslichkeiten in flüssigem Ammoniak finden ihre Erklärung in der verhältnismässig geringen Dissoziation dieser Salze.

Der Grund für dieses Verhalten ist wohl in der kleineren Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks zu suchen, die nur etwa ein Viertel von der des Wassers beträgt. Je höher die Dielektrizitätskonstante, um so geringer wird die Anziehung und das Bestreben nach Wiedervereinigung der durch das Lösungsmittel getrennten Ionen sein.

Mit zunehmender Konzentration biegen die Dampfdruckkurven teils unmittelbar stark nach oben, teils mit einem Wendepunkt nach unten ab, um hierauf wieder mehr oder weniger steil anzusteigen. Bei sehr hoher Konzentration führt die schwächer werdende Zunahme der Dampfdruckerniedrigung mancher Salze abermals zur Ausbildung eines Wendepunktes. Besonders fällt die Kurve des Calciumnitrats auf, die zunächst in verdünnter Lösung sehr flach verläuft, um dann unvermittelt stark anzusteigen und die Kurven sämtlicher anderen leicht löslichen Salze zu schneiden. Umgekehrt verhält sich Natriumnitrat, dessen Kurve zuerst über und von etwa 12 norm. Lösung ab unter der von Ammoniumbromid liegt. Eine dritte, kleine Überschneidung liegt schliesslich bei Kaliumjodid und Natriumjodid vor. Die Gestalt der Kurven im konzentrierten Gebiet weist auf die Überlagerung verschiedener Einflüsse hin.

Das RAOULTsche Gesetz gilt in der angewandten Form nur für sehr verdünnte Lösungen. Wir haben versucht, die Dampfdruckerniedrigung eines Stoffes zu bestimmen, der keine oder nur geringe Dipoleigenschaften aufweist und der auf Grund geringer Kohäsionskräfte seines Molekülgitters leichten Zerfall in einfache Moleküle und damit die Bildung einer für unseren Fall möglichst idealen Lösung erwarten liess. Geeignet hierfür schien uns Tetrabromkohlenstoff wegen seines symmetrischen Moleküls und niedrigen Schmelzpunktes. Die Versuche sind wegen der bei der Analyse der Lösung infolge von

[1]) FREDENHAGEN, K., Z. anorg. allg. Chem. **186** (1930) 1. [2]) JOHNSON und KRUMBOLTZ, Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 340.

Verflüchtigung und Hydrolyse auftretenden Schwierigkeiten noch nicht abgeschlossen, weisen aber doch darauf hin, dass die Differenzen zwischen den nach dem RAOULTschen Gesetz berechneten und experimentell gefundenen Dampfdruckerniedrigungen auch bei mässigen Konzentrationen (2 und 6 norm.) nicht erheblich sind.

In höheren Konzentrationen ist das mit der Konzentration veränderliche Verhältnis der Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen des Salzes einerseits und zwischen diesen Ionen und den polaren Lösungsmittelmolekülen andererseits von entscheidender Bedeutung für die Ammoniaktension der Lösung.

Zunächst muss mit zunehmender Konzentration die schon in 0·2 norm. Lösung gering gefundene Dissoziation weiter abnehmen. Die Zahl der undissoziierten Moleküle, bzw. Ionenpaare im Sinne BJERRUMS, vermehrt sich. Die kleine Dielektrizitätskonstante des flüssigen Ammoniaks wird ferner in ähnlicher Weise wie sie nur die Ausbildung schwächerer Dissoziation zulässt, die weitere Assoziation des gelösten Stoffes begünstigen. Diesen Aggregaten, die ihrer Natur nach zwischen den Ionenpaaren und dem bei diesen Salzen sich ebenfalls aus Ionen aufbauenden Gitter des Kristalls stehen, sind ebenfalls Dipoleigenschaften zuzuschreiben. Beide Vorgänge, die abnehmende Dissoziation und die zunehmende Assoziation, die nebeneinander verlaufend vorzustellen sind, bewirken wegen der mit ihnen verknüpften Abnahme der selbständigen Teilchen verringerte Dampfdruckerniedrigung.

Umgekehrt muss die Dampfdruckerniedrigung erhöht werden durch die Solvatation des gelösten Salzes. Die polaren Lösungsmittelmoleküle werden durch die elektrische Ladung der Ionen oder der aus ihnen entstandenen Dipole orientiert und angezogen und verlieren hierbei einen Teil ihrer freien Beweglichkeit. Die Menge des tatsächlich vorhandenen freien Lösungsmittels erscheint kleiner um einen Betrag, der in Molekülen Lösungsmittel ausgedrückt werden kann, die Solvatationszahl. Diese Solvatation muss am grössten sein in den verdünntesten Lösungen und mit der Konzentration abnehmen, da dann die gleichen Lösungsmittelmoleküle immer mehr unter die zunehmende gleichzeitige Einwirkung mehrerer Ionen treten. Die dem Lösungsmittel auf diese Weise entzogene Anzahl von Molekülen tritt aber andererseits erst deutlich in Erscheinung bei genügender absoluter Zahl der polarisierenden Zentren, also in höherer Konzentration, während die Dissoziation und Assoziation wegen des hier kleinen

Einflusses der Solvatation gerade in den verdünntesten Lösungen am deutlichsten zum Ausdruck kommt.

Bei der Dissoziation eines binären Elektrolyten mit dem Dissoziationsgrad α wächst die Zahl der selbständigen Teilchen auf das $(1+\alpha)$-fache an. Andererseits vermindert sich bei der Solvatation durch Anlagerung von s Molekülen Lösungsmittel an n Moleküle Salz die Zahl der Lösungsmittelmoleküle um ns. Durch Einführung in die RAOULTsche Gleichung ergibt sich dann für die Dampfdruckerniedrigung

$$\Delta p = p_0 \frac{n(1+\alpha)}{n(1+\alpha)+N-ns}.$$

Berücksichtigt man nur die Dissoziation, so erhält man aus dieser Gleichung für vollständige Dissoziation in 0·1, 1 und 5 norm. Lösung eine Erhöhung der normalen Dampfdruckerniedrigung um

100 bzw. 94 bzw. 85%.

Tatsächlich muss jedoch wegen der mit steigender Konzentration abnehmenden Dissoziation diese Erhöhung sich schneller vermindern, die Dampfdruckkurve sich also rascher der RAOULTschen Kurve für das undissoziierte Salz nähern.

Statt dessen lassen sämtliche Dampfdruckkurven bei höherer Konzentration einen ausserordentlich starken Anstieg in der entgegengesetzten Richtung erkennen, für den die Solvatation verantwortlich zu machen ist. Eine Anlagerung von 10 Molekülen Ammoniak an 1 Molekül undissoziiertes Salz ergäbe für dieselben Konzentrationen wie oben eine Erhöhung der normalen Dampfdruckerniedrigung um

1·8 bzw. 18 bzw. 364%,

also ein so rasches Anwachsen, dass es selbst bei beträchtlicher Abnahme der Solvatation mit steigender Konzentration noch deutlich in Erscheinung treten kann.

Für die gegenseitige Lage der Dampfdruckkurven der hochkonzentrierten Lösungen dürfte daher in erster Linie das Solvatationsverhältnis massgebend sein, während man aus grossen Differenzen der Kurven im verdünnten Gebiet mit einiger Wahrscheinlichkeit Schlüsse auf den Dissoziationszustand der Salze ziehen darf.

Da die Kurven der verdünnten Lösungen vieler Salze sehr nahe beieinanderliegen, dürfte die Dissoziation derselben nicht allzu verschiedene und zwar nur mässige Beträge erreichen. Ein geringer Einfluss der Solvatation könnte sie nur zu hoch erscheinen lassen. Ammoniumchlorid, Silberjodid und die Erdalkalinitrate zeigen allerdings beträchtliche Assoziation. Ihre Tensionskurven liegen nur etwa halb so hoch wie die der übrigen Salze.

Die drei Ammoniumhalogenide weisen ferner in verdünnter Lösung so grosse Unterschiede auf, dass abnehmende Assoziation und zunehmende Dissoziation in der Reihe Ammoniumchlorid, -bromid, -jodid sehr wahrscheinlich ist. Ein solches Verhalten wäre ohne

weiteres verständlich, wenn man bedenkt, dass die Gitterenergie einer Reihe von Salzen mit gemeinsamem Ion mit steigendem Radius des Partners (Halogens) abnehmen muss, die Trennungsarbeit in die einzelnen Ionen in dieser Richtung also immer kleiner wird.

Aus demselben Grunde ist zunehmende Dissoziation in den Reihen Kaliumchlorid, -bromid, -jodid und Natriumchlorid, -bromid, -jodid zu erwarten. Die Kurven der Fig. 4 und 5 sprechen zum mindesten nicht dagegen. Andererseits wird in derselben Reihenfolge auch die Solvatation zunehmen, da mit steigendem Radius des Halogens nach dem Konkurrenzprinzip das Metallion immer weniger in seinem Bestreben, die Ammoniakmoleküle zu orientieren und anzuziehen, gestört wird. So ist es verständlich, dass aus beiden Gründen, der stärkeren Aufspaltung in die Ionen und der zunehmenden Solvatation, auch die Löslichkeit dieser Salze jeweils von den Chloriden zu den Jodiden anwächst.

Die Gitterenergie der Alkalihalogenide fällt nun aber auch mit steigendem Radius des Kations. Bei gleichem Halogenion sollte daher die Dissoziation von den Natrium- zu den Caesiumsalzen anwachsen. Die Fig. 2 und 3 zeigen statt dessen, dass sich die Kurven von Caesium-, Rubidium-, Kalium- und Natriumjodid mit Ausnahme von Caesiumjodid in verdünnter Lösung innerhalb der Messgenauigkeit nahezu decken, die Kurven der entsprechenden Bromide, wenn auch mit geringen Unterschieden, doch die entgegengesetzte Reihenfolge einnehmen. Nun muss aber wiederum nach dem Prinzip von der Konkurrenz um die Ionen des Lösungsmittels die Solvatation in der Reihe Caesium-, Rubidium-, Kalium-, Natriumsalz zunehmen, und es ist wohl denkbar, dass dieser Umstand den zu erwartenden Effekt steigender Dissoziation verdeckt und schon in mässigen Konzentrationen richtunggebende Bedeutung für die Anordnung der Dampfdruckkurven erlangt. Lediglich die Kurven von Kaliumjodid und Natriumjodid zeigen in verdünnter Lösung die nach dem Gang der Gitterenergie zu erwartende Lage, und man darf vielleicht hierin einen Hinweis auf die Tatsache erblicken, dass der Sprung der Gitterenergie zwischen Kaliumjodid und Natriumjodid das vierfache von dem zwischen Rubidiumjodid und Kaliumjodid beträgt. Für die Löslichkeit, die ja in erster Linie durch die Verhältnisse bei der Sättigung bedingt ist, erweist sich die Solvatation als der massgebende Faktor. Sie wächst wiederum, trotz des diesmal gleichzeitigen Anstieges der Gitterenergie in der Reihe zunehmender Solvatation.

Auch bei den Erdalkalinitraten (Fig. 7) wird dem Salz mit dem grössten Metallion die stärkere Dissoziation, bzw. geringere Assoziation, zukommen. Wie der ausserordentlich rasche Anstieg der Dampfdruckkurven bei höherer Konzentration schliessen lässt, sind diese Salze in besonders hohem Masse solvatisiert. Die grosse Beständigkeit der festen Ammoniakate steht damit im Einklang. Da diese starke Polarisation des Lösungsmittels aber in erster Linie durch die doppelte Ladung des Kations bedingt ist, darf man erwarten, dass sie bei allen drei Salzen ähnliche Beträge erreicht und dass demgemäss die drei Kurven, wie aus der Fig. 7 ersichtlich ist, sich nahe aneinander anschliessen. Es ist auch verständlich, dass die ähnliche Solvatation die Unterschiede in den Dissoziationsverhältnissen nicht wie bei den Alkalisalzen teilweise verdeckt. Die Löslichkeiten der Erdalkalinitrate, die bei 0° recht weit auseinanderliegen, nähern sich bei höherer Temperatur, bei der sie weniger durch Ammoniakatbildung gestört sind, ebenfalls sehr weitgehend[1]).

Schliesslich sei noch auf eine Besonderheit im Verhalten der Dampfdruckkurven der Salze hingewiesen, die mehr als 5 norm. Lösungen bilden. Die Tensionskurven von Kaliumjodid, Rubidiumjodid, Ammoniumjodid und Natriumnitrat zeigen im hochkonzentrierten Gebiet Wendepunkte, während die Kurven von Natriumjodid, Caesiumjodid, Silberjodid, Natriumbromid, Ammoniumbromid, Ammoniumchlorid und Calciumnitrat auch in der Nähe des Sättigungspunktes nach unten konvex ansteigen. Besonders auffallend ist in dieser Beziehung der Unterschied zwischen Natriumjodid einerseits und Kaliumjodid und Rubidiumjodid andererseits (Fig. 3), sowie die Überschneidung der Kurven von Ammoniumbromid und Natriumnitrat (Fig. 6). Zieht man zum Vergleich die mit den entsprechenden Lösungen bei 0° koexistierenden Bodenkörper heran, so zeigt sich, dass dies bei den erstgenannten vier Salzen die ammoniakfreien Verbindungen sind, dass dagegen bei den zweiten sieben Salzen, mit Ausnahme von Caesiumjodid, von dem überhaupt kein Ammoniakat existenzfähig ist, Ammoniakate als Bodenkörper auftreten. Es scheint demnach, als ob man in den erwähnten Wendepunkten einen Hinweis auf besonders starke Abnahme der Solvatation in der Nähe des Sättigungspunktes bei jenen Salzen erblicken dürfe, die keine Ammoniakate aus dieser Lösung ausscheiden. Das vorliegende Versuchsmaterial ist jedoch zu klein, um zu entscheiden, ob es sich hierbei wirklich um eine Regelmässigkeit oder um einen Zufall handelt.

---

[1]) Hunt, H. und Boncyc, L., J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 3528, finden bei +25° C für $Ca(NO_3)_2$ 4·9, für $Sr(NO_3)_2$ 4·1 und für $Ba(NO_3)_2$ 3·7 Mol Salz/1000 g NH_3. Portnow, M. und Wassiliew, B., Z. anorg. allg. Chem. **221** (1934) 149, bei derselben Temperatur für $Ca(NO_3)_2$ 5·7 und für $Ba(NO_3)_2$ 4·1 Mol Salz/1000 g NH_3.

Zusammenhänge mit der Lösungswärme und dem RAMAN-Spektrum.

C. A. KRAUS und RIDDERHOF[1]) haben im letzten Jahre Lösungswärmen von Salzen in flüssigem Ammoniak gemessen. Aus ihrer Arbeit ist die folgende Tabelle von molaren Lösungswärmen in kcal bei $-33{\cdot}4^\circ$ C zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Cl	*Br*	*J*	NO_3
K		2·9	5·9	−0·4
Na		9·5	17·5	3·6
NH_4	6·4	8·1	11·0	
Ag			6·7	

Die Reihenfolge des Anstieges der Lösungswärmen von den Bromiden zu den Jodiden und von den Kalium- zu den Natriumsalzen ist die gleiche, wie sie für die Solvatation gefolgert wurde und wie sie auch die molaren Löslichkeiten zeigen (Tabelle 2 (II)).

Die absoluten Beträge der Lösungswärmen der angeführten Salze sind in Ammoniak sehr viel grösser als in Wasser, in dem nur dem Natriumjodid eine positive Lösungswärme zukommt.

Nach FAJANS ist die Lösungswärme eines Salzes, das in der Lösung vollständig in seine Ionen zerfällt, gleich der um die Gitterenergie verminderten Solvatationswärme der Ionen.

Lösungswärme = Hydratationswärme — Gitterenergie.

Da in flüssigem Ammoniak die Salze viel weniger dissoziiert sind und zum Teil starke Assoziation aufweisen, ist für diese Lösungen statt der Gitterenergie ein kleinerer Betrag einzusetzen als für die wässerigen Lösungen, ein Umstand, der die Erreichung einer grösseren Lösungswärme begünstigt, da auch für die vorhandenen Ionenaggregate starke Solvatation angenommen werden muss.

Die angeführte Gleichung für die Lösungswärme lässt ferner besonders grosse Lösungswärmen der Erdalkalinitrate erwarten wegen der beträchtlichen Assoziation und der durch die doppelte Ladung des Kations bedingten hohen Solvatation, die diesen Salzen nach ihren Dampfdruckerniedrigungskurven zukommt. KRAUS und RIDDERHOF untersuchten Bleijodid und Bleinitrat, also ebenfalls ternäre Salze 2-wertiger Kationen. Ihre Lösungswärmen übertreffen mit 29·1 und 26·9 kcal jene der meisten binären Salze 1-wertiger Ionen um ein vielfaches.

[1]) KRAUS, C. A. und RIDDERHOF, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 79.

Für die Lösung von Silberjodid in flüssigem Ammoniak konnte die Existenz polymerer Molekeln direkt durch Aufnahme von RAMAN-Spektren[1]) erwiesen werden.

Silberjodid besitzt kein reines Ionengitter. Wie schon seine gelbe Farbe andeutet, ist das Jodion stark deformiert und die Verkettung von Silber und Jod, worauf auch der niedere Schmelzpunkt und die hohe Flüchtigkeit hinweisen, zwischen die rein heteropolare Bindung der Alkalihalogenide und die rein homöopolare der Halogenparaffine einzureihen. Solche Substanzen lassen bereits, auch wenn sie, wie Jodsilber, zweifellos näher den heteropolar gebauten Verbindungen stehen, das Auftreten von RAMAN-Frequenzen erwarten, die die homöopolare Bindung charakterisieren. Auch in der konzentrierten Lösung des Silberjodids ist damit zu rechnen, dass an Stelle der Ionenaggregate der gewöhnlichen Alkalisalze eine mehr homöopolare Bindung auftritt, wenn auch die Polarisation des Jods durch das Dazwischentreten von Ammoniakmolekülen geschwächt wird, wie die Farblosigkeit des Ammoniakates erkennen lässt. Das RAMAN-Spektrum der fast gesättigten ammoniakalischen Silberjodidlösung bei -50° zeigt tatsächlich zwei dem Silberjodid eigentümliche Schwingungen,

$$150 \text{ und } 192 \text{ cm}^{-1}.$$

Der einfachen AgJ-Molekel ist nur eine Linie zuzuordnen. Das Vorhandensein einer zweiten spricht wie die aus der Tensionskurve (Fig. 8) ersichtliche Assoziation dafür, dass nicht nur geringe Dissoziation, sondern darüber hinaus die Bildung höherer Komplexe vorliegt.

Zu den gleichen Schlussfolgerungen führen schliesslich die von C. A. KRAUS[2]) aufgefundenen Tatsachen, dass Silberjodid sich auch bei Leitfähigkeitsmessungen als schwacher Elektrolyt erweist und dass seine Lösungswärme nur etwa ein Drittel von der des Silbernitrats beträgt.

Dem Direktor des Chemischen Institutes der Bergakademie, Herrn Prof. Dr. L. BIRCKENBACH, möchte ich für die fördernde Anteilnahme an der vorliegenden Arbeit auch an dieser Stelle ergebenst danken.

In gleicher Weise sei der Wintershall-Aktiengesellschaft, Kassel, die durch Zuwendung grösserer Mittel die Untersuchungen ermöglichte, der verbindlichste Dank ausgesprochen.

---

[1]) Gemeinsam mit J. GOUBEAU. [2]) KRAUS, C. A. und RIDDERHOF, loc. cit.

Über den Einbau von schwerem Wasserstoff in wachsende Organismen. III.

Von

K. H. Geib und **K. F. Bonhoeffer.**

(Eingegangen am 10. 1. 36.)

Es wird das (heterotrophe) Wachstum von Schimmelpilzen auf Nährlösungen mit schwerem Wasser untersucht. Als Nährstoffe werden gewöhnlicher Zucker, gewöhnliche Brenztraubensäure und schwere Brenztraubensäure verwandt. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist in Lösungen von Zucker in 95%igem D_2O etwa halb so gross wie in den Lösungen von H_2O. Rund 30% des Wasserstoffes der Pilzsubstanz steht in sehr schnellem Austausch mit Wasser. Der nicht auswaschbare Wasserstoff der auf den Zuckerlösungen gewachsenen Schimmelpilze enthält etwa halb so viel des schweren Isotops wie die Lösungen, auf denen sie gewachsen sind.

Bei Wachstum in Brenztraubensäurelösungen ist der Wasserstoff der Pilzsubstanz etwas schwerer als bei Wachstum in Zuckerlösungen.

Die bisher angestellten Versuche[1]) über die Aufnahme von schwerem Wasserstoff durch wachsende Organismen hatten zu dem Ergebnis geführt, dass man zwischen dem Wasserstoff unterscheiden muss, der fest eingebaut wird und im allgemeinen an C-Atome gebunden ist, und dem Wasserstoff, der nur locker aufgenommen wird und mit leichtem Wasser wieder ausgewaschen werden kann.

Beim autotrophen Wachstum grüner assimilierender Algen in schwerem Wasser hatte sich herausgestellt, dass das Wasserstoffisotop in erheblichem Ausmasse mit assimiliert und eingebaut wird. Bei der heterotrophen Hefe war es bisher nicht gelungen, einen solchen Einbau nachzuweisen. Der aufgenommene Wasserstoff schien hier nur in auswaschbarer Form vorzuliegen, was damit in Zusammenhang gebracht werden konnte, dass der als Nährstoff verwandte Zucker gleichfalls nur auswaschbaren schweren Wasserstoff enthielt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass auch bei heterotrophem Wachstum schwerer Wasserstoff eingebaut werden kann und zwar auch dann, wenn im Nährstoff der schwere Wasserstoff nur auswaschbar gebunden ist. Ein prinzipieller Unterschied zwischen auto- und heterotrophem Wachstum besteht also in dieser Hinsicht nicht. In beiden Fällen konnten Organismen erhalten werden, die nach dem Aus-

---

[1]) Reitz, O. und Bonhoeffer, K. F., Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 369, im folgenden bezeichnet als loc. cit. I; Z. physik. Chem. (A) **174** (1935) 424, loc. cit. II.

waschen mit leichtem Wasser in ihrer Trockensubstanz einen Wasserstoff von etwa 50% *D*-Gehalt eingebaut enthielten. Ein graduell verschiedenes Verhalten liegt allerdings zweifellos vor.

An Stelle der früheren Versuche mit Hefe und niederen D_2O-Konzentrationen wurden jetzt Schimmelpilze, vorwiegend *Aspergillus niger* und hochkonzentriertes schweres Wasser verwandt. Ob auch bei Hefe ein solcher Einbau zu erzielen ist, müssen weitere Versuche zeigen.

Vorversuche.

Zunächst musste festgestellt werden, wie weit ein Wachstum von Schimmelpilzen in konzentriertem D_2O möglich ist. Es wurde schon in der vorangehenden Arbeit betont, dass Pilze im allgemeinen schwerem Wasser gegenüber sehr resistent sind.

Wir haben im hängenden Tropfen einer Agar—Glucose—Nährsalz-Lösung unter dem Mikroskop das Keimen von Pilzsporen und das Auswachsen der Pilzfäden bis zur Bildung von Conidien (Sporenträgern) verfolgt. Die ganze Entwicklung verläuft in 95% schwerem Wasser 1·5 bis 2mal so langsam wie in H_2O. Weder in der Wachstumsform der Pilzfäden noch der Sporenträger konnte mit Sicherheit ein Unterschied festgestellt werden. Da diese Versuche bei 28° C ausgeführt wurden, musste zur Vermeidung von Verdampfungsverlusten mit dicht abgeschlossenen Kammern (mit etwa 0·2 cm³ Luft) gearbeitet werden. Wegen des Sauerstoffverbrauches mussten deshalb die Versuche auf die Dauer von einigen Tagen beschränkt werden. Die obigen Ergebnisse wurden an etwa 50 Einzelversuchen mit *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum* gewonnen.

Ausser Zuckerlösungen haben wir Brenztraubensäure bzw. ihr *K*-Salz als Nährstoff verwandt. Wenn Brenztraubensäure in schwerem Wasser gelöst wird, so wäre es im Gegensatz zum Zucker möglich, dass sich die an *C*-Atome gebundenen *H*-Atome durch *D*-Atome ersetzen, da die Brenztraubensäure enolisierbar ist[1]).

Es war also notwendig, über Möglichkeit und Schnelligkeit dieses Austausches sich zu orientieren, gegebenenfalls mit der Absicht, schwere Brenztraubensäure als Nährsubstanz herzustellen. Es hat sich gezeigt, dass reine Brenztraubensäure in 25%iger Lösung nur

---

[1]) Siehe dazu entsprechende Versuche mit Aceton und Acetonylaceton von Bonhoeffer und Klar, Naturwiss. **22** (1934) 45; Schwartz und Steiner, Z. physik. Chem. (B) **25** (1934) 153; Klar, R., Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 335; Halford, Anderson und Bates, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 491.

schwer austauscht, eine qualitative Übersicht gibt die Tabelle 1. Nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe tauscht sofort aus und gibt einen Anfangsgehalt von 25 % *D*. Während des Austausches trat gleichzeitig eine Braunfärbung und Polymerisation auf. In alkalischer Lösung wurde ein Austausch nicht versucht wegen der dort eintretenden chemischen Reaktion.

Tabelle 1. Brenztraubensäureaustausch.

1 Volumen Brenztraubensäure : 4 Volumen D_2O.

Temperatur °C	Reaktionsdauer	*D*-Gehalt der Brenztraubensäure %
30	1 Std.	25
30	8 Tage	30
100	6 Std.	45
100	12 „	60
100	24 „	von 63 auf 85
100	30 „	75

Durch mehrfachen Austausch und Abdestillation vom Kondensationsprodukt konnte eine im Wasserstoff 75 % *D* enthaltende Brenztraubensäure erhalten werden. Die meisten Wachstumsversuche in Brenztraubensäurelösungen wurden aber mit gewöhnlicher, leichter Brenztraubensäure ausgeführt.

Hauptversuche.

1. Arbeitsweise.

Analysenmethode.

Das in der vorangegangenen Arbeit[1]) über das Wachstum von Algen in schwerem Wasser ausführlich beschriebene Verfahren zur Feststellung des *D*-Gehaltes im Wasserstoff wurde im wesentlichen auch hier angewandt. Es wurde eine Menge von mindestens 1 mg Pilztrockensubstanz (im Hochvakuum sorgfältig getrocknet) in einem Strom reinsten Sauerstoffes verbrannt. Die dazu benutzte Anordnung entsprach den für organische Mikroanalysen üblichen (DENNSTEDT-Methode nach PREGL-FRIEDRICH)[2]). Jedoch war die ganze Apparatur an eine Quecksilber-Dampfstrahlpumpe angeschlossen. Wasser und Kohlensäure wurden durch Kältebäder auskondensiert. Durch manometrische Messung der entstandenen Kohlensäure und Wägung des Wassers konnte die Trockenheit der Pilzsubstanz kon-

[1]) loc. cit. II. [2]) loc. cit. I, S. 373.

trolliert werden. Das durch Verbrennung der Pilzsubstanz erhaltene Wasser wurde auf seinen *D*-Gehalt analysiert mit der von HARTECK angegebenen Methode[1]), die in der Messung der Wärmeleitfähigkeit des bei der Temperatur des Eis-Kochsalzeutektikums gesättigten Dampfes besteht.

Ausserdem wurde der *D*-Gehalt des Wassers, auf dem die Pilze gewachsen waren, ermittelt. Dazu wurde ein Tropfen des Wassers, auf dem die Pilze gewachsen waren, in das Verbrennungsrohr (im Vakuum) hineindestilliert und dann zur Entfernung von Verunreinigungen, wie Alkohol oder Aminen, die bei der Wärmeleitfähigkeitsmessung gestört hätten, mit Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr (mit *Pt*-Blech von 800° C) geschickt.

Pilzkulturen auf schwerem Wasser.

Die für eine Analyse erforderliche Pilzmenge von mindestens 1 mg Trockensubstanz bedingte die Menge des für einen Versuch benötigten schweren Wassers. Im allgemeinen wurde für eine Kultur in Zuckerlösungen 1 bis 2 cm³, für Brenztraubensäurelösungen etwa 1 bis 5 cm³ schweren Wassers verwandt.

Die Nährlösungen enthielten ausser dem organischen Nährstoff (Zucker, Brenztraubensäure in etwa 5%iger Lösung) noch Nährsalze. Diese Salze wurden vorrätig gehalten in zwei getrennten Lösungen in gewöhnlichem Wasser. Es enthielten in 100 cm³:

Lösung I:	30 g	NH_4NO_3
	10 g	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$
	1 g	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4\ H_2O$
	0·2 g	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$
	0·2 g	$FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$.
Lösung II:	10 g	$(NH_4)_2SO_4$
	25 g	KH_2PO_4.

Von diesen Lösungen wurden je 10 mg pro Kubikzentimeter zugesetzt. Der *D*-Gehalt der Nährlösung wurde dadurch und infolge des Austausches des Hydroxyl-Wasserstoffes des Nährstoffes etwa 3% (relativ) geringer als das schwere Wasser, von dem ausgegangen wurde. Eine weitere erhebliche Verringerung des *D*-Gehaltes wurde festgestellt, wenn die Kulturgefässe nicht ganz luftdicht verschlossen waren. Absichtlich war dies nur bei wenigen Versuchen der Fall.

Die Kulturgefässe wurden mit der Nährlösung gefüllt, kurz auf 100° C erhitzt und nach dem Abkühlen mit Pilzsporen[2]) geimpft. Die so angesetzten Kulturen wurden dann in einen Brutschrank gestellt, der die Temperatur auf ±1° konstant hielt. Nach 1 bis 8 Tagen konnte meist ein Wachstum festgestellt werden,

---

[1]) Siehe dazu GEIB und STEACIE, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 217 und loc. cit. II. [2]) Für die freundliche Überlassung einer Reinkultur sind wir Herrn Dozent D. ULLRICH vom Botanischen Institut Leipzig zu Dank verpflichtet.

und es wurden die Gefässe dann etwa alle 2 Tage mit reinem Sauerstoff durchgespült, um für die Pilze günstige Atmungsbedingungen zu schaffen.

Die Pilze wuchsen meist als Decke an der Oberfläche der Lösung.

Reinigung und Trocknung.

Wenn dem Augenschein nach das Wachstum beendet war und sich genügend Pilzmasse gebildet hatte, wurden die Pilze mit einer Pinzette aus der Lösung herausgenommen und in ein kleines Reagenzglas gebracht. Dort wurden sie zur Reinigung ein paar Mal mit dem Wasser ausgewaschen, das durch Vakuumdestillation des grössten Teiles der verbrauchten Nährlösung erhalten wurde.

In den meisten Fällen wurden die Pilze dann an einer Hochvakuumapparatur einige Stunden lang getrocknet und dann so schnell wie möglich (ohne Wägung) in das Schiffchen des Verbrennungsrohres gebracht. Sofort nach dem Einbringen des Schiffchens in das Verbrennungsrohr wurde dieses vollständig evakuiert und danach mit trockenem wasserstofffreiem Sauerstoff gefüllt. Es wurde dabei also darauf geachtet, dass die Pilze nur so kurz wie möglich mit der (feuchten) Laboratoriumsluft in Berührung kamen; denn wie sich gegen das Ende der Untersuchungen zeigte, setzt sich der austauschbare Wasserstoff der Pilzsubstanz sehr schnell mit dem Wasser der Luft um. Bei den zuletzt ausgeführten Versuchen wurde daher überhaupt jede Austauschmöglichkeit ausgeschaltet dadurch, dass das Trocknen der Pilze auf dem Schiffchen im Hochvakuum des Verbrennungsrohres vorgenommen wurde. Bei allen übrigen Versuchen ist damit zu rechnen, dass bereits beim Umfüllen der getrockneten Pilze und Einbringen des Schiffchens in den Verbrennungsofen ein Austausch des austauschbaren Wasserstoffes in geringem, jedoch unkontrollierbarem Ausmass stattgefunden haben mag.

2. Versuchsergebnisse.

Die Ergebnisse der D-Gehaltsbestimmungen sind in Tabelle 2 zusammengetragen, in der sämtliche Versuche aufgeführt sind.

Aus Spalte 1 ist die zeitliche Reihenfolge, in der die Kulturen angesetzt wurden, ersichtlich. In der zweiten Spalte bedeutet A Kultur von ***Aspergillus niger***, P von ***Penicillium glaucum***. Spalte 3 gibt die Temperatur des Brutschrankes während der Entwicklungsdauer an, welche in Spalte 4 angegeben wird. Der in Spalte 6 angegebene p_H-Wert bezieht sich auf die Ausgangsnährlösung; die Ansäuerung geschah im Fall der Zuckerlösungen durch Phosphorsäure. Bei Brenztraubensäure wurde das p_H durch verschieden starkes Abstumpfen mit K_2CO_3 erhalten. Durch den Verbrauch von Brenztraubensäure war am Ende des Wachstums der p_H-Wert gestiegen und häufig über 7. Die beiden mit Nr. 11 bezeichneten Versuche wurden hintereinander mit derselben Nährlösung ausgeführt.

Die Anfangskonzentrationen an D_2O in Spalte 7 sind immer etwas höher als die Endkonzentrationen der Spalte 8. Der Unter-

Tabelle 2. Pilzwachstum in schwerem Wasser.

1	2	3	4	5			6	7	8	9	10	11	12	13	14
Pilzkultur Nr.	Pilz	Temperatur °C	Dauer Tage	Nährstoff		Nährstoffkonzentration %	p_H	D_2O %		D-Gehalt des Wasserst. im Pilz		D-Gehalt des eingebauten Wasserstoffes		$\frac{D_{Pilz}}{D_{Wasser}}$	
				Substanz	% D			Anfang	Ende		ausgewaschen	nach 9	nach 10	I	II
17	A	37	3	Glucose	0	6	5	~ 18	16·6	8·2	7·5	5	10	0·49$_5$	0·45
12	A	34	24	„	0	5	6	~ 50	41	*23	18·5	16	26	0·56	0·45
15	A	37	10	„	0	6	4	~ 60	51	*29·5	17·5	20	25	0·58	0·35
19	A	37	3	„	0	10	6	—	55	†34	23·7	25	34	0·62	0·43
6	A	28	35	„	0	9	6	82	73·5	*39	*33·5	24	48	0·53	0·46
2	A	28	85	„	0	5	6	95	78·5	51	—	39	—	0·65	—
1	A	28	60	„	0	5	6	96	93	56	—	40	—	0·60	—
13	A	37	35	„	0	6	3·5	95	93	†51	—	33	—	0·55	—
									100			45	63		
18	A	37	18	Brenztraubensäure	0	6	5·5	18	11	13·3	—	—	—	(75)	—
5	A	28	14		0	6	6	40	35	20·8	—	—	—	60	—
11	A	34	30		0	9	5	—	40	*28	24·5	—	—	70	61
11	A	37	20		0	—	7·5	40	40	32	26·5	—	—	80	66
7	A	34	18		0	7	4	82	73	63	—	—	—	86	—
14	P+A	37	35		0	5·5	5·5	95	92·5	†60	—	—	—	65	—
9	P+A	37	31	Brenztraubensäure	75	2·5	5·5	0	0	22	22	—	—	—	—
3	P+A	28	60		80	2	6	0	0	8·3	8·3	—	—	—	—
4	P+A	28	70		80	6	—	—	74	58	—	—	—	78	—
8	P+A	37	66		75	3·5	5·5	—	73	†61·5	45·5	—	—	84	62·5

schied beruht auf unbeabsichtigter Einschleppung von gewöhnlichem Wasser aus der Luft.

Spalte 9 enthält das Hauptergebnis der Versuche, den *D*-Gehalt des Wasserstoffes der Pilzsubstanz. Die mit * versehenen Werte sind Mittelwerte von zwei praktisch übereinstimmenden Verbrennungen; bei den mit † angegebenen Zahlen wurde der Pilz im Schiffchen des Verbrennungsrohres getrocknet, so dass der Pilz überhaupt nicht mit der feuchten Laboratoriumsluft in Berührung kam. Bei Wachstum auf Zucker ist der *D*-Gehalt im Pilz etwa halb so gross wie der *D*-Gehalt des verwendeten Wassers. Der Quotient ist in Spalte 13 angegeben. Bei Brenztraubensäure ist er in den vorliegenden Versuchen merklich höher.

Wenn genug Pilzsubstanz vorhanden war, wurde ein Teil davon mit gewöhnlichem Wasser ausgewaschen und der *D*-Gehalt im Pilz nachher bestimmt. Die Ergebnisse sind in Spalte 10 angeführt, die näheren Bedingungen, unter denen die schweren Pilze ausgewaschen wurden, sind aus Tabelle 3 ersichtlich.

Tabelle 3. Austausch schwerer Pilze mit H_2O.

Kultur Nr.	Pilz	Gewachsen auf		I % *D* im Pilz vor dem Austausch	II % *D* im Pilz nach dem Austausch	Austausch-		$D_{\text{Pilz II}} / D_{\text{Wasser}}$
		Nährstoff	D_2O %			Temperatur °C	Dauer Tage	
17	*A*	Glucose	16·6	8·2	7·5	37	14	0·45
12	*A*	„	41	23	18·5	37	3	0·45
12	*A*	„	41	23	15·5	37	8	0·38
15	*A*	„	51	29·5	17·5	37	3	0·35
19	*A*	„	55	†34	23·7	37	1	0·43
6	*A*	„	73·5	39	33·5	20	2	0·46
11	*A*	Brenztraubensäure	40	28	24·5	37	3	0·61
11	*A*	„	40	32	26·5	37	3	0·66
8	*A* + *P*	„ 75% *D*	73	61·5	45·5	37	2	0·62

Es wurde bereits früher betont[1]), dass es schwierig ist, reproduzierbare Ergebnisse bei solchen Austauschversuchen zu erhalten. Wie sich in dieser Arbeit herausgestellt hat und schon oben erwähnt wurde, hängt dies — abgesehen von möglichen Unterschieden in der Struktur und Zusammensetzung der Trockensubstanz — damit zu-

[1]) loc. cit. I und II.

sammen, dass der austauschbare Wasserstoff schwerer Pilze sich verhältnismässig schnell mit dem Wasser der Luft ins Gleichgewicht setzt. Da diese Erkenntnis erst nach der Ausführung des grössten Teiles der Versuche gewonnen wurde, ist es möglich, dass die Zahlen der Spalte 9, Tabelle 2, in Wirklichkeit noch etwas höher sind, da die Pilze vor der Verbrennung vielleicht schon etwas austauschbaren Wasserstoff verloren hatten. Dies wird insbesondere dadurch nahegelegt, dass Austauschversuche von leichten Pilzen und schwerem Wasser (siehe Tabelle 4), die unter Einhaltung aller Vorsichtsmassregeln in dieser Hinsicht durchgeführt wurden, einen höheren Austausch ergaben, als sich aus den Zahlen der Tabelle 2, Spalte 9 und 10, errechnet. Statt eines etwa 15%igen Austausches ergibt sich dort ein 30%iger. Gleichzeitig zeigt sich dort, dass der Austausch in Wasser schnell vor sich geht und bei Zimmertemperatur in 10 Minuten beendet ist.

Tabelle 4. Austausch leichter Pilze mit schwerem Wasser. *Aspergillus niger*, auf Glucoselösung gewachsen. Nr. 1 bis 5 aus derselben Kultur.

Vers. Nr.	Temp. °C	Dauer des Austausches	D_2O %	D-Gehalt des Pilzes %	$\frac{D_{Pilz}}{D_{Wasser}}$	
1	3	7 d	52	15·3	†29·4	† im Schiffchen getrocknet
2	3	13 d	52	13	25	
3	3	14 d	52	14·5	28	
4	3	14 d	52	7·5	14·5	3 mg Trockensubstanz waren 5 Min. offen, dann 1 Std. abgeschlossen in 100 cm³ in Luft
5	20	10 Min.	52	16·2	†31	
6	22	7 d	85	27·5	32	Rückaustausch mit H_2O auf 0·6% D-Gehalt
7	22	7 d	85	10	11·5	Trockensubstanz stand 2 d im offenen Reagensglas

Wie Spalte 13 den Quotienten der Werte aus den Spalten 9 und 8 ergibt, so ergibt Spalte 14 den Quotienten aus 10 und 8.

Berechnet man nach der gleichen Art wie in der früheren Arbeit[1]) den D-Gehalt des fest eingebauten Wasserstoffes, so kann

[1]) loc. cit. II, Tabelle 4, S. 433.

man im Zweifel sein, ob man besser die Werte der Spalte 9 unter Korrektur für einen bestimmt angenommenen Austausch, oder direkt die Werte 10 benutzt. Die Werte 10 entsprechen noch nicht unmittelbar den in der genannten Tabelle angegebenen Zahlen, diese gehen vielmehr aus ihr durch Multiplikation mit 1/(1—0·3) hervor, wenn 0·3 als Anteil des austauschbaren Wasserstoffes eingesetzt wird. Natürlich würden die Werte 10 einen höheren Einbau ergeben als die der Spalte 9. Beide Werte sind in den Spalten 11 und 12 angegeben worden. Rechnet man um auf 100% D_2O, so erhält man als Ergebnis, dass bei Verwendung von gewöhnlichem Zucker als Nährstoff etwa die Hälfte der in die Pilzsubstanz eingebauten Wasserstoffatome schwer ist.

Dass die Versuche mit Brenztraubensäure grössere Schwankungen ergaben, ist erklärlich. Einmal war dabei die erhaltene Substanzmenge häufig sehr gering und die Versuchsgenauigkeit dementsprechend kleiner, zum anderen mag es darauf ankommen, in welchem Ausmass die Brenztraubensäure (durch Fermente) bereits enolisiert und ausgetauscht war, bevor sie von den Pilzen aufgenommen wurde. Bei den Versuchen, in denen von vornherein schwere Brenztraubensäure als Nährstoff benutzt wurde, ist es uns nicht gelungen, in reinem schweren Wasser ein nennenswertes Wachstum zu erzielen. Die höchsten Konzentrationen, bei denen wir gerade noch analysierbare Pilzmengen erhielten, waren 73 und 74%. In leichtem Wasser zeigten die Versuche mit schwerer Brenztraubensäure, dass diese oder ihre Zwischenprodukte grösstenteils vor der endgültigen Fixierung des Wasserstoffes im Pilzgewebe austauschen, da sonst der D-Gehalt etwa 45% hätte sein müssen.

Wenn man sich überlegt, auf welchem Wege bei heterotrophem Wachstum der schwere Wasserstoff in die Pilzsubstanz eingebaut werden kann, so bieten sich verschiedene Möglichkeiten. Zunächst kann dies durch Enolisierung irgendeines Zwischenproduktes geschehen. Weiterhin wäre in Betracht zu ziehen, dass Fermente einen Austausch auch von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff katalysieren könnten. In diesem Zusammenhang sind vielleicht folgende Versuche erwähnenwert. An sich wäre es z. B. denkbar, dass die Succino-Dehydrase den Austausch des Wasserstoffes von Bernsteinsäure bewirkt, falls man annimmt, dass die Dehydrase eine derartige Aktivierung des Wasserstoffes verursacht, dass er entweder selbständig wird oder jedenfalls mit dem Wasser zum Austausch kommt.

Es ist uns aber trotz wiederholter Versuche unter variierten Bedingungen nicht gelungen, einen solchen Austausch mit Sicherheit nachzuweisen. Dagegen katalysierte das Succino-Dehydrase-Präparat den Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser in Analogie zu Versuchen, die FARKAS sowie POLANYI[1]) mit Dehydrase von *Bacterium coli* bzw. *Bacterium acidi lactici* ausführten.

Es gibt aber mit Sicherheit noch andere Möglichkeiten für den Einbau. So ist kürzlich von REITZ[2]) festgestellt worden, dass Gärungsalkohol, der aus Lösungen von gewöhnlichem Zucker in schwerem Wasser durch Hefe gewonnen wird, die Formel CH_2DCD_2OD besitzt, also drei schwere Wasserstoffatome eingebaut enthält. Es wurde gezeigt, dass diese *D*-Atome nach der Spaltung der Hexose ganz zwangsläufig in die nicht austauschbare Bindung an Kohlenstoff geraten; zum Teil geschieht dies durch Anlagerung von D_2O an eine Doppelbindung, zum Teil durch Decarboxylierung einer *COOD*-Gruppe. Von der an sich ausserdem gegebenen Möglichkeit, dass auf dem Umweg über eine Enolisierung *D*-Atome eingebaut werden, scheint hierbei kein Gebrauch gemacht zu werden.

Es erscheint danach voreilig, spezielle Annahmen über den Mechanismus des Einbaus von schwerem Wasserstoff zu machen, solange nicht festgestellt ist, in welchen Stoffen der Pilzsubstanz und an welchen Stellen der einzelnen Moleküle die Aufnahme des schweren Wasserstoffes erfolgt ist.

---

1) FARKAS, A., FARKAS, L. und YUDKIN, J., Proc. Roy. Soc. London (B) 115 (1934) 373. CAVANAGH, B., HORIUTI, J. und POLANYI, M., Nature **133** (1934) 797.

2) REITZ, O., Z. physik. Chem. (A) **175** (1935) 257.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Kritische Temperaturen einiger einfacher Deuteriumverbindungen.

Von

Hans Kopper.

(Aus dem Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 1. 36.)

Eine Methode zur verlustfreien Füllung von Kapillaren zur Bestimmung der kritischen Temperaturen wird beschrieben.

Die kritischen Temperaturen von DCl, DBr, DJ, D_2S, D_2Se, D_3N, D_3P und D_3As werden bestimmt und mit den kritischen Temperaturen der analogen Verbindungen des leichten Wasserstoffisotopes verglichen. Dabei zeigt sich, dass die k_t der Deuteriumverbindungen niedriger als die der Wasserstoffverbindungen sind.

In unserem Institute wurden für die Aufnahme von RAMAN-Spektren eine Reihe einfacher Deuteriumverbindungen dargestellt. Es war nun von Interesse, auch andere physikalische Eigenschaften dieser Verbindungen zu ermitteln. In der vorliegenden Arbeit berichte ich über die Bestimmung der kritischen Temperaturen. Da die Verbindungen des schweren Wasserstoffes kostbare Substanzen darstellen und uns deshalb nur in geringen Mengen zur Verfügung standen, war es naheliegend, die kritischen Temperaturen mit Hilfe der Methode von HARAND[1]) durchzuführen. Diese Arbeitsweise gestattet es, mit allerkleinsten Substanzmengen auszukommen. Die Methode der Füllung der HARANDschen Röhrchen habe ich abgeändert, um dabei auch die geringsten Substanzverluste zu vermeiden. Sie eignet sich besonders für Verbindungen, deren Siedepunkt bei normalem Druck unterhalb der Zimmertemperatur liegt.

Es wurde folgendermassen vorgegangen:

Ein Teil der für die RAMAN-Aufnahme schon sorgfältig gereinigten Substanz wurde langsam in ein kleines Gefäss mit seitlich angesetztem Schenkel (vgl. Fig. 1) destilliert. Der seitliche Schenkel

[1]) HARAND, J., Mh. Chem. **65** (1935) 153; bzw. Sitzgsber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturwiss. Kl. (IIb) **143** (1935) 505.

war, wie aus der Skizze ersichtlich, im rechten Winkel abgebogen und zur Kapillare ausgezogen. Die Kapillarenspitze wurde zugeschmolzen.

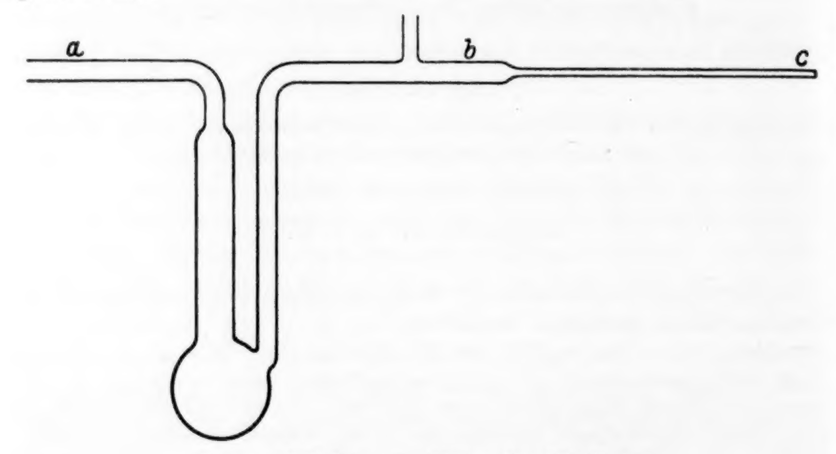


Fig. 1. Kölbchen zum Füllen der Kapillaren.

Nach dem Abschmelzen bei *a* wurde das Kölbchen mit flüssiger Luft gekühlt, evakuiert und auch bei *b* abgeschmolzen. Durch Eintauchen des Kölbchens in ein Flüssigkeitsbad mit einer Temperatur, die wenig über dem Siedepunkt des Kolbeninhaltes lag, wurde ein

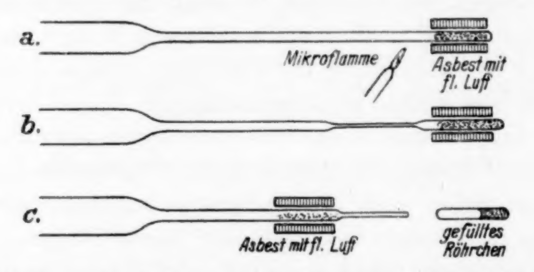


Fig. 2. *a* Kondensieren der Substanz in der Spitze und Erweichen der Kapillare. *b* Ziehen des Glashaares. *c* Abschmelzen des gefüllten Röhrchen und neuerliches Kondensieren in der Spitze.

geringer Überdruck erreicht. So konnte dann durch Kühlen mit flüssiger Luft bei *c* jeweils die gewünschte Menge Substanz in der Kapillarenspitze kondensiert und durch vorsichtiges Abschmelzen in dieser eingeschlossen werden. Es war dabei sorgfältig darauf zu achten, dass der Überdruck in der Kapillare nicht zu gross wurde,

da sonst ein Aufblähen der erwärmten Spitze eintrat. Als günstig erwies es sich, die Kapillare neben der zum Kühlen dienenden Pinzette nur durch vorsichtiges Bestreichen mit der etwa 2 mm langen Mikroflamme bis zum Zähwerden zu erwärmen und durch Ziehen in ein feines Glashaar zu verengen (Fig. 2).

Die äusserst feine Öffnung dieses Glashaares bietet dem Ausströmen des Gases einen so grossen Widerstand, dass man, ohne merkliche Gasverluste befürchten zu müssen, das gekühlte Kapillarenstück zuschmelzen kann. Bei Substanzen, die sich wie z. B. der Arsenwasserstoff auch im gasförmigen Zustand in der Hitze weitgehend zersetzen, muss Sorge getragen werden, dass sie aus der Abschmelzzone fast vollständig entfernt werden. Dies geschieht dadurch, dass man durch Kühlen des Kölbchens mit flüssiger Luft den nicht in der Kapillarenspitze eingefrorenen Anteil durch Überführen in den festen Zustand nahezu dampfdrucklos macht und so an der Abschmelzstelle ein weitgehendes Vakuum erreicht.

Um ein neues Röhrchen zu füllen, kühlt man die Kapillare etwa 1 cm vor ihrem Ende mit flüssiger Luft. Dadurch wird erreicht, dass sich ein Pfropf fester Substanz bildet, der die Kapillare abschliesst. Die Kapillarenspitze ist dann druckfrei und kann, ohne dass man Aufblähen befürchten müsste, abgeschmolzen werden. Darauf rückt man mit der Kühlpinzette wieder zur Spitze vor, kondensiert dort die Substanz und verfährt weiter wie schon oben angegeben. Um 10 bis 20 Kapillarenstücke von etwa 10 mm Länge auf diese Art zu füllen, benötigt man ungefähr 20 mm^3 Substanz. Ausserdem sind die Kapillaren — gutes Evakuieren vorausgesetzt — völlig luftfrei gefüllt. Bei einiger Übung ist auch leicht zu erreichen, dass die Röhrchen den richtigen Füllungsgrad haben. Die Kapillarenstücke werden dann, wie von Harand beschrieben, an Haltern befestigt. Die Bestimmung der Temperaturen erfolgte im Ölbad durch Anschütz-Thermometer mit Fünftelgradteilung.

Auf diese Weise wurden die kritischen Temperaturen von: DCl, DBr, DJ, D_2S, D_2Se, D_3N, D_3P und D_3As bestimmt.

Die Deuteriumhalogenide wurden durch Zersetzen der entsprechenden Phosphortrihalogenide mit 99·2%igem D_2O dargestellt; das Deuteriumdisulfid bzw. -selenid wurde aus den entsprechenden Aluminiumverbindungen durch 99·2%iges D_2O in Freiheit gesetzt. Stickstoff- und Phosphortrideuterid wurden aus Magnesiumnitrid bzw. -phosphid durch Auftropfen von 99·2%igem D_2O gewonnen.

Arsentrideuterid schliesslich konnte aus Aluminiumarsenid und D_2O hergestellt werden.

Um streng vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurden sämtliche Verbindungen des leichten Wasserstoffisotopes nach entsprechenden Methoden dargestellt und ihre kritischen Temperaturen auf ganz analoge Weise bestimmt.

Im folgenden bringe ich die Gegenüberstellung der aus einer Anzahl (mindestens sechs) Versuchen ermittelten und korrigierten Werte der kritischen Temperatur t_k.

Substanz	t_k Grad	Substanz	t_k Grad	Literaturwerte der Wasserstoffverbindungen Grad
DCl	50·3	HCl	51·0	51·45[1])
DBr	88·8	HBr	89·9	89·8[2])
DJ	148·6	HJ	150·7	150·8[1])
D_2S	99·1	H_2S	100·1	100·43[1])
D_2Se	139·2	H_2Se	141·2	138·0[3])
D_3N	132·3	H_3N	132·5	132·2[1])
D_3P	50·4	H_3P	51·9	51·3[4])
D_3As	98·9	H_3As	99·9	

Der mittlere Fehler beträgt bei allen Werten 0·3°.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Deuteriumoxyd von RIESENFELD und CHANG[5]) ist auch bei den untersuchten Deuteriumverbindungen eine deutliche Erniedrigung der kritischen Temperatur gegenüber den analogen Wasserstoffverbindungen zu bemerken; lediglich beim Ammoniak ist der Unterschied so klein, dass er in den Fehlergrenzen liegt.

[1]) ESTREICHER und SCHNERR, Z. kompr. flüss. Gase **15** (1913) 161. [2]) MOLES, J. chem. Physics **17** (1919) 415. [3]) OLSZEWSKI, Bul. Acad. Krakau **18** (1890) 57. [4]) BRINER, J. chem. Physics **4** (1906) 476. [5]) RIESENFELD, E. H. und CHANG, T. L., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 408.

Bücherschau.

Müller, W. J., Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Berlin: Verlag Chemie, G. m. b. H. 1933. 65 Fig. im Text und 31 Tabellen. Geh. 6.— RM., geb. 7.— RM.

Jeder, der sich mit der Passivitäts- und Korrosionsforschung der letzten drei Jahrzehnte beschäftigt, wird immer erneut auf die Arbeiten von Wolf Johannes Müller und seiner Schule stossen, und er wird es bei der Vielgestaltigkeit dieses ganzen Fragenkomplexes schon wiederholt gewünscht haben, das Studium der mehr als vierzig ausgedehnten Müllerschen Originalarbeiten durch eine die jetzt geltende Anschauung dieses Forschers wiedergebende geschlossene Darstellung ersetzen zu können. Sie liegt jetzt vor im Anschluss an einen im Harnack-Haus 1932 gehaltenen Vortrag. Die flüssig geschriebene Schrift vermittelt ein klares Bild der durch Jahrzehnte hindurch verfolgten Untersuchungen, die ausgehen von der Beobachtung, dass der Vorgang der anodischen Passivierung eine ausgesprochene Zeiterscheinung ist, was zur Bedeckungstheorie der Passivierung geführt hat. Müller hat, und das ist das Bemerkenswerte bei seinen gesamten Untersuchungen, jederzeit auf spezielle Hypothesen verzichtet und versucht, seine Ergebnisse mit dem klassischen Rüstzeug der Elektrochemie zu deuten: mit dem Faradayschen, dem Ohmschen, dem Hittorfschen Gesetz sowie mit der Nernstschen Theorie der Metallpotentiale. — Auf eine knappe geschichtliche Einleitung folgt die Entwicklung der Bedeckungsgesetze der Passivität sowie des Flächen- und Tiefenbedeckungsgesetzes. Im Anschluss hieran werden die Potentialverhältnisse bei der Bedeckungspassivierung und das Zeitgesetz der Selbstpassivierung besprochen. Ein besonderes Kapitel ist den von Müller scharf unterschiedenen beiden Arten der Passivierung, Bedeckungs- und chemische Passivität, gewidmet; anschliessend vergleicht er seine Bedeckungstheorie mit anderen Theorien der Passivität. In den drei folgenden Kapiteln werden die Bedeckungserscheinungen an Eisen, Nickel und Aluminium ausführlich behandelt; im Falle des Aluminiums wird die kataphoretische Theorie der Sperrelektroden in den Kreis der Betrachtung einbezogen. — Wenn so auch ein abgerundeter Überblick über das W. J. Müllersche Forschungsgebiet entsteht, für dessen prägnante Herausarbeitung wir ihm dankbar sein müssen, so muss doch bei aller Hochachtung vor den Arbeiten, denen der Wiener Forscher seine beste und unermüdliche Kraft gewidmet hat, bemerkt werden, dass durch die von ihm aufgestellten Gesetze letzten Endes der Vorgang der Passivierung eigentlich nur statistisch, d. h. auf dem Wege über Messinstrumente, erfasst wird, dass aber die erzielten Ergebnisse bisher noch keinen unmittelbaren Rückschluss auf den eigentlichen Primärvorgang zulassen. Um diese Frage der Entscheidung näherzubringen, wäre vielleicht vorzuschlagen, die in den letzten Jahren von Müller durchgeführten kinematischen Untersuchungen so zu lenken, dass es möglich wird, den Ablauf des eigentlichen Vorganges wirklich in seinen verschiedenen anfänglichen Stadien kennenzulernen. Durch eine solche molekularkinetische Betrachtungsweise dürfte eine wesentliche Vertiefung unserer Vorstellung über den Passivierungsvorgang zu gewinnen sein. *E. Pietsch.*

Haschek, E. und Haitinger, M., Farbmessungen. Theoretische Grundlagen und Anwendungen. Wien und Leipzig: Emil Haim & Co. 1936. 86 S. 6 Abb. und 14 Tabellen. Geh. 5.— RM.

Die flüssig geschriebene Broschüre gibt zunächst eine elementare Darstellung der Farbenlehre (Farbendreieck, Grundempfindungskurven usw.); im Anschluss daran wird die praktische Ausführung und rechnerische Auswertung von Farbmessungen beschrieben und die Nützlichkeit solcher Bestimmungen an mehreren Beispielen aufgezeigt. Dem Praktiker, dem weniger an einer ausführlichen Darstellung der theoretischen Grundlagen als an einer leicht verständlichen und vollständigen Arbeitsvorschrift gelegen ist, kann die Schrift empfohlen werden. Sie bietet in dieser Beziehung eine wertvolle Ergänzung zu der Veröffentlichung von S. Rösch, „Darstellung der Farbenlehre für die Zwecke des Mineralogen“, in Fortschr. Mineral. **13** (1929) 73. Die nach dem Erscheinen dieser Veröffentlichung im Jahre 1931 durch die Internationale Beleuchtungskommission eingeführten Farbkoordinaten („I. B. K.-Koordinaten“) sind im Texte berücksichtigt, während die in dem Tabellen- und Figurenanhange gegebenen Beispiele sich noch der Königschen Koordinaten bedienen.

Das Maximum der Augenempfindlichkeit bei Helladaption liegt nicht bei 480 mμ (S. 25), sondern bei 555 mμ. Die Schilderung des von L. Bloch angeregten „analytischen“ Verfahrens der Farbortbestimmung (S. 34, 36, 48) hätte eine Erwähnung von R. Luther wünschenswert erscheinen lassen, der die hierbei einzuhaltenden Bedingungen exakt festgelegt hat. Die überhaupt allgemein festzustellende starke Einschränkung von Namensnennung mag beabsichtigt sein, doch wird mancher das Fehlen jeglicher Literaturnachweise als Mangel empfinden; ein Sachregister ist weniger zu vermissen, da ein weitgehend unterteiltes Inhaltsverzeichnis vorhanden ist. *M. Biltz.*

Sartori, M., Die Chemie der Kampfstoffe. Aus dem Italienischen übersetzt von Dr. Hans Klumb, Freiburg i. Br. Braunschweig: Verlag Friedr. Vieweg & Sohn 1935. Mit 19 Abb.

Die in jüngster Zeit mächtig aufstrebende Luftschutzbewegung hat ein dringendes Bedürfnis nach einschlägiger Literatur wachgerufen. Wenn dieses auch durch eine Fülle von mehr oder weniger brauchbaren Büchern heute seine Befriedigung gefunden hat, so war doch immer noch eine Lücke vorhanden, nämlich eine zusammenfassende Darstellung des Gebietes in rein chemischer Hinsicht. Darum wird es in weiten Kreisen freudig begrüsst werden, dass der Verfasser das von M. Sartori verfasste italienische Werk über die Chemie der Kampfstoffe nunmehr in das Deutsche übersetzt hat. Das chemische Schrifttum hat dadurch in einem seiner jüngsten Zweige einen wertvollen Zuwachs erfahren. Wer sich über die Herstellung, die Eigenschaften, das chemische Verhalten, den Nachweis und die Analyse der Kampfstoffe, über die Beziehungen zwischen Aufbau und Wirkung, über die vielseitigen technischen Anforderungen an derartige Stoffe unterrichten will, findet die in den Spezialwerken weit zerstreuten Angaben hier übersichtlich, zuverlässig und vollständig zusammengestellt. Ein grosser Teil des Inhalts beschäftigt sich auch mit den physikalischen Eigenschaften, denen oft eine ausschlaggebende Rolle zufällt. Gerade auf diesem Gebiet liegen ebenso wie beim Gasschutz noch zahlreiche ungelöste Fragen vor. Ohne physikalische Betrachtung ist ein tiefergehendes

Eindringen in die Problematik dieses noch vielfach rätselhaften Gebietes undenkbar. Physikalisch-chemische Gesichtspunkte stehen nicht nur bei der Auswahl und der zweckmässigen Verwendung der Kampfstoffe, sondern auch bei den Abwehrmassnahmen und der Schaffung geeigneter Schutzmittel an erster Stelle. Daraus ergibt sich auch die Notwendigkeit der Heranziehung der physikalischen Chemiker und deren Einfügung in den Kreis der Fachleute, die zur Mitarbeit an diesen Aufgaben berufen sind. Sie können eines Tages zur Schicksalsfrage für unser Volk werden.

Flury.

Krczil, F., Adsorptionstechnik. 34. Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte". Herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1935. VIII, 130 S. 43 Abb. im Text. Geh. 8.50 RM., geb. 9.50 RM.

Der 34. Band der Technischen Fortschrittsberichte hat wie alle Bücher dieser Sammlung den Zweck, zu verhältnismässig niedrigem Preise eine möglichst vollständige Übersicht über ein technisch wichtiges Sondergebiet zu geben. Das war im vorliegenden Falle keine leichte Aufgabe, weil die Adsorption in die verschiedensten Industriezweige Eingang gefunden hat. Ausser in den rein physikalischen Verwendungsmöglichkeiten wie Hochvakuumherstellung oder Kühltechnik findet man in der Reinigung und Trocknung von Gasen, der Reinigung von Wasser, Alkohol und anderen Flüssigkeiten, der Sprengtechnik, der Adsorption von Giftgasen im Gasschutz und der Schädlingsbekämpfung, der Benutzung zu medizinischen Zwecken usw. eine Fülle von ganz verschiedenartigen Gebieten, in denen Adsorptionsmittel bald zu diesem, bald zu jenem Zwecke verwandt werden. Der Verfasser einer einigermassen vollständigen Übersicht muss daher ein Spezialist wie Franz Krczil sein, dessen Name durch eine Reihe anderer Veröffentlichungen auf dem Gebiete der technischen Adsorption schon lange einen guten Klang hat.

Das Buch wendet sich in erster Linie an den Nichtfachmann, vor allem an den Praktiker, der die technischen Verwendungsmöglichkeiten der Adsorption und die verschiedenen Adsorptionsmittel in ihren spezifischen Eigenschaften kennen lernen will. Es ist aber selbstverständlich, dass ein solches mit zahlreichen guten Abbildungen versehenes Buch auch dem rein wissenschaftlich Interessierten sehr viel Wissenswertes bietet. *A. Magnus.*

Teichmann, H., Einführung in die Quantenphysik. Mathematisch-physikalische Bibliothek II. 13. Herausgegeben von W. Lietzmann und A. Witting. Leipzig: B. G. Teubner 1935. RM. 2.80.

Die vorliegende Einführung in die Quantenphysik ist in erster Linie für den Physiklehrer höherer Lehranstalten zur Fortbildung gedacht. Ebenso geeignet ist das Buch aber auch für ältere Studenten, die hier eine kurze, sehr klare und anschauliche Darstellung finden, die überall auf einfachen, grundlegenden Experimenten aufbaut. Wenn der durch den Rahmen der Sammlung bedingte Umfang des Bändchens auch manchmal nur eine sehr knappe Behandlung wichtiger Dinge zuliess, so hat dabei das Ganze als Einführung und besonders als Übersicht nur gewonnen. *Cario.*

Autorenregister von Band 175.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Die Auer-Forschungsstiftung hat folgende Preisaufgaben für 1936 gestellt:

1. Entwicklung eines Gas-Strassengeleuchtes.
2. Wege zur analytischen Trennung der seltenen Erden.
3. Beiträge zur möglichst einfachen Darstellung von reinem Ferro-Thor, Nickel-Thor und Cupro-Thor.

Für die Lösung der ersten Aufgabe ist ein Preis von RM. 3000, für die Lösungen der beiden anderen Aufgaben von je RM. 1000 ausgesetzt.

Satzungsgemäss können auch Arbeiten, die sich nicht mit der Lösung der drei genannten Aufgaben befassen, eingereicht werden, sofern sie, dem Stiftungszweck entsprechend, lebensnahe Wissenschaft darstellen und sich mit dem Gebiet der seltenen Erden und solchen, die damit in einem sachlichen Zusammenhang stehen, befassen.

Die Einreichung der Arbeiten soll bis zum 15. Juni 1936 erfolgen.

Die uns zugegangene Mitteilung der Auer-Stiftung enthält noch eine Reihe von Erläuterungen, insbesondere zu den drei Themen. Alle weiteren Auskünfte über Einzelheiten erteilt das Sekretariat der Auer-Forschungsstiftung, Berlin O 17, Rotherstrasse 16/19.

Februar 1936.

Herausgeber der Zeitschrift für physikalische Chemie.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstrasse 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstrasse 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 35. 1200.